Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methanisierung von Kohlenmonoxid

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Johannes Klose

Bochum 1982

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549226_0022

Reaktionskinetische Untersuchungen zur Methanisierung von Kohlenmonoxid

Dissertation

zur Erlangung des Grades
eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
Diplom-Chemiker Johannes Klose

Bochum 1982

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Eingereicht am:	05.07.1982
Mündliche Prüfung am:	23.07.1982
Referent:	Prof. Dr. M. Baerns
Korreferent:	Prof. Dr. G. Findenegg

In Dankbarkeit gewidmet
meiner lieben Frau Heidemarie,
die für mich da war,
wann immer ich sie brauchte.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1978 bis Juni 1982 am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. M. Baerns danke ich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit, sein lebhaftes Interesse an deren Fortgang sowie für viele anregende Diskussionen.

Allen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls danke ich für die mir in jeder Form gewährte Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit.

Der verwendete Katalysator wurde mir freundlicherweise von der Firma Ruhrchemie AG, Oberhausen, überlassen.

Die vorliegende Forschungsarbeit wurde aus Mitteln des Bundesministers für Forschung und Technologie gefördert.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Die Kinetik der Methanisierung wurde an einem Ni/Al_2O_3-Katalysator im Kohlenmonoxidpartialdruckbereich $0{,}001 \leq p_{CO}$ /bar/ $\leq 0{,}6$, Wasserstoffpartialdruckbereich $1 \leq p_{H2}$ /bar/ ≤ 25 und Temperaturbereich $453 \leq T$ /K/ ≤ 557 in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor (Typ Berty) unter Bedingungen untersucht, bei denen die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht durch Stoff- und/oder Wärmetransportvorgänge beeinflußt wurde.

2. Auf der Grundlage verschiedener Modellvorstellungen über den Reaktionsablauf und den im Reaktionsschema vorliegenden geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wurde mit den entsprechenden kinetischen Modellen anhand statistischer Kriterien (F-Test, Williams-Kloot-Test) eine Modelldiskriminierung durchgeführt. Die Methanbildung läßt sich signifikant am besten wie folgt beschreiben:

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_2} K_C (K_H)^2 p_{CO}^{0,5} p_{H_2}}{(1 + K_C p_{CO}^{0,5} + K_H p_{H_2}^{0,5})^3}$$

Die Bildung von Ethan, das in geringen Mengen entsteht, konnte ebenfalls kinetisch erfaßt werden:

$$r_{C_2H_6} = \frac{k'_{C_2H_4} (K_C)^2 p_{CO}}{(1 + K_C p_{CO}^{0,5} + K_H p_{H_2}^{0,5})^2}$$

3. Die beiden Modelle postulieren folgenden Reaktionsmechanismus: Kohlenmonoxid und Wasserstoff adsorbieren sehr schnell dissoziativ, so daß immer Gleichgewicht vorliegt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Hydrie-

rung des Oberflächenkohlenstoffs mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen oder alternativ zu dieser Simultanreaktion dreier Oberflächenspezies die Hydrierung einer an zwei Zentren gebundenen CH-Zwischenstufe, die im Gleichgewicht mit Oberflächenwasserstoff und -kohlenstoff steht, mit einem adsorbierten Wasserstoffatom zur CH_2-spezies. Die CH_2-Spezies reagiert entweder mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen zu Methan oder dimerisiert zu Ethylen, das zu Ethan weiterhydriert wird. Der Oberflächensauerstoff wird nach dem gleichen Mechanismus wie der Oberflächenkohlenstoff rasch zu Wasser hydriert.

4. Die Aktivierungsenergie für den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beträgt E_{CH2} = 103 kJ/mol. Die wahren Adsorptionswärmen $\Delta H_{CO,D}$ und $\Delta H_{H2,D}$ für die Reaktionen

$$CO_g + 2 * \rightleftharpoons C_{ad} + O_{ad}$$

$$H_{2,g} + 2 * \rightleftharpoons 2\ H_{ad}$$

sind mit den Modellparametern ΔH_C und ΔH_H wie folgt verknüpft und betragen, wenn man näherungsweise $E_{H2O} \approx E_{CH2}$ annimmt:

$$\Delta H_{CO,D} = 2\ \Delta H_C + E_{CH_2} - E_{H_2O} \approx -84\ \text{kJ/mol}$$

$$\Delta H_{H_2,D} = 2\ \Delta H_H = -32\ \text{kJ/mol}$$

INHALTSVERZEICHNIS

TABELLENVERZEICHNIS

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1.	EINLEITUNG	1
2.	STAND DES WISSENS - LITERATUR	4
2.1	Mechanismus der Methanisierung an Nickelkatalysatoren	4
2.1.1	Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Nickel	5
2.1.2	Adsorption von Methan und Wasserdampf an Nickel	8
2.1.3	Wechselwirkungen zwischen adsorbiertem Wasserstoff und Kohlenmonoxid	9
2.1.4	Reaktionsmechanismen	11
2.1.5	Bildung höherer Kohlenwasserstoffe	22
2.2	Kinetik der Methanisierung an Nickelkatalysatoren	26
2.2.1	Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Kohlenmonoxidpartialdruck	27
2.2.2	Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck	29
2.2.3	Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Wasserdampf- und Methanpartialdruck	30
2.2.4	Kinetische Modelle der Methanisierung	31
2.2.5	Aktivierungsenergien und Adsorptionswärmen der Modellgleichungen	40

3.	PROBLEMSTELLUNG UND UNTERSUCHUNGSMETHODIK	41
3.1	Problemstellung	41
3.2	Untersuchungsmethodik	42
3.2.1	Entwicklung kinetischer Modelle	43
3.2.2	Lineare und nichtlineare Regression	59
3.2.3	Diskriminierung kinetischer Modelle	62
4.	VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG	65
4.1	Versuchsaufbau	65
4.1.1	Beschreibung der schematischen Darstellung der Versuchsanlage	65
4.1.2	Kreislaufreaktor nach Berty	67
4.1.3	Analytik	69
4.2	Durchführung der Messungen	72
4.2.1	Erläuterung der Vorgehensweise	73
4.2.2	Fehlerbetrachtung	75
5.	EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN UND ERGEBNISSE	77
5.1	Experimentelle Bedingungen	77
5.1.1	Katalysator	77
5.1.2	Durchgeführte Messungen	80
5.1.3	Verhalten des Reaktors	82
5.1.3.1	Leerraumversuche	83
5.1.3.2	Ideales Rührkesselverhalten	84

5.2	Experimentelle Ergebnisse	88
5.2.1	Identifizierte Produkte - Kohlenstoffbilanz	88
5.2.2	Aktivität des eingesetzten Katalysators in Abhängigkeit von der Synthesezeit	89
5.2.3	Abhängigkeit der Methan-, Ethan- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeiten von den Partialdrücken an Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf sowie von der Temperatur	93
5.2.4	Selektivität der Methanbildung in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, den Partialdrücken an Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie der Temperatur	105
6.	ERMITTLUNG DER KINETIK DER KOHLENMONOXIDHYDRIERUNG	108
6.1	Überprüfung der experimentellen Daten auf Transporteinflüsse	109
6.1.1	Stoff- und Wärmeübergang Gasphase/Katalysator	109
6.1.2	Transporteinflüsse im Katalysator	110
6.2	Mathematische Beschreibung der Methan-, Ethan- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeiten des porendiffusionslimitierten Bereichs	116
6.3	Ermittlung der Kinetik der Methan- und Ethanbildung im transportfreien Bereich	117
6.3.1	Parameterschätzung und Modelldiskriminierung zur Methanbildungskinetik	118
6.3.2	Parameterschätzung und Modelldiskriminierung zur Ethanbildungskinetik	126

7.	DISKUSSION	131
7.1	Aktivitätsverhalten des eingesetzten Katalysators	131
7.2	Selektivitätsverhalten des eingesetzten Katalysators	134
7.3	Mechanismus der Methan- und Ethanbildung	136
7.4	Kinetik der Methan- und Ethanbildung	141
7.5	Analyse der Parameter der kinetischen Modelle zur Methan- und Ethanbildung	148
7.6	Schlußbemerkungen	153
SYMBOL- UND EINHEITENVERZEICHNIS		155
LITERATURVERZEICHNIS		159
ANHANG		169

TABELLENVERZEICHNIS

1	Adsorptionswärmen für die dissoziative Wasserstoffadsorption an Nickel	5
2	Adsorptionswärmen für die molekulare Kohlenmonoxidadsorption an Nickel	6
3	Kinetische Modelle mit Adsorptionshemmtermen zur Methanisierung an Nickel	34
4	Potenzansätze zur Methanisierung an Nickel	37
5	Parameter der allgemeinen Modellgleichung (3.40) für verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte (RDS)	55
6	Gaschromatographische Analysenbedingungen	71
7	Physikalische und physikalisch chemische Daten des Methanisierungskatalysators RCH 18/10	78
8	Experimentelle Bedingungen der durchgeführten Versuche	81
9	Versuchsprogrammspezifische Parameter	82
10	Systematischer Fehler durch Wandreaktion bei 1 g Katalysator	83
11	Ideales Rührkesselverhalten - Produktabhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit	85
12	Referenzbedingungen	90
13	Einfluß des Wärme- und Stofftransports auf die chemische Reaktion	114

14	Abschätzung des Wärmetransporteinflusses nach dem Mears- und Andersonkriterium	115
15	Potenzansätze für die Kohlendioxid-, Methan- und Ethanbildungsgeschwindigkeit am Originalpellet	116
16	Ergebnis des F-Tests auf 99 % Signifikanzniveau	119
17	Parameter für die durch F-Test ermittelten kinetischen Modelle	119
18	Ergebnis des Williams-Kloot-Tests der Modelle 10, 12, 13 gegen Modell 11 auf 95 % Signifikanzniveau	121
19	Das Methan- und Ethanmodell	124
20	Modellparameter des Methan- und Ethanmodells aus der Simultananpassung der Reaktionsgeschwindigkeitsdaten aller Temperaturen	125
21	Parameter der allgemeinen Modellgleichung (6.13)	129
22	Umrechenbarkeit zweier auf unterschiedliche Aktivitätsniveaus bezogene Katalysatorchargen	133
23	Überprüfung der aus Modell 11 ermittelten Standardadsorptionsenthalpien und -entropien der dissoziativen Wasserstoff- und Kohlenmonoxidadsorption im Sinne der Regeln von Boudart/Vannice	152

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

1	Schematische Darstellung der Versuchsapparatur	66
2	Kreislaufreaktor nach Berty	68
3	Ideales Rührkesselverhalten - Produktabhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit (Originalpellet)	86
4	Ideales Rührkesselverhalten - Produktabhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit (zerkleinerter Katalysator)	87
5	Aktivitätsverhalten des zerkleinerten Katalysators	92
6	Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Originalpellet)	94
7-11	Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (zerkleinerter Katalysator)	95-99
12	Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Originalpellet)	100
13-16	Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (zerkleinerter Katalysator)	101-104
17	Selektivität der Methanbildung in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (zerkleinerter Katalysator)	106
18	Selektivität der Methanbildung in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck und von der Temperatur (zerkleinerter Katalysator)	107

19	Einfluß der Katalysatorgröße auf die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit	113
20	Temperaturabhängigkeit der Parameter des Modells 11 zur Methanbildung	123
21	Struktur des Parameterschätzprogramms	185

1. EINLEITUNG

Obwohl die heterogen katalysierte Methanisierung von Kohlenmonoxid oder/und Kohlendioxid seit der ersten Arbeit von Sabatier und Senderens /1/ intensiv untersucht worden ist, sind Fragen des Mechanismus und der Kinetik, worauf weiter unten eingegangen wird, bis heute nicht abschließend geklärt. Die technische Bedeutung der Methanisierung von Kohlenmonoxid liegt auf zwei Gebieten: Entfernung kleiner Kohlenmonoxidmengen (≤ 2 Vol%) aus wasserstoffreichen Gasen /2/, da Kohlenmonoxid bei vielen Synthesen wie z.B. der Ammoniaksynthese den Katalysator vergiftet, und Gewinnung von Erdgasaustauschgas (SNG = Substitute Natural Gas) aus kohlenmonoxidreichen Gasen unter Ausnutzung der vorhandenen Kohlereserven (siehe USA, BRD), um die Abhängigkeit vom Erdöl und Erdgas zu verringern /3/. Während das erste Verfahren technisch ausgereift ist, befindet sich der zweite Prozeß gegenwärtig in einer intensiven Entwicklungsphase, wobei sich technische Lösungsvorschläge bereits in der Erprobungsphase befinden /3,4,5/.

Folgende Reaktionen können bei den üblicherweise angewandten Drücken von 10 bis 70 bar und Temperaturen von 470 bis 700 K der Methanisierung ablaufen /6,7/:

	$\Delta H^{o}_{R,500\ K}$	
$3\ H_2 + CO \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	- 214 kJ/mol	(1.1)
$4\ H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2\ H_2O$	- 175 kJ/mol	(1.2)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	- 40 kJ/mol	(1.3)
$2\ CO \rightleftharpoons C + CO_2$	- 173 kJ/mol	(1.4)

Aufgrund der Gleichgewichtslage der Methanisierung von Kohlenmonoxid (Reaktion (1.1))

T/K	400	500	600	700
lg K_p	15,6	10,1	6,3	3,6

ist die Methanausbeute bei tiefen Temperaturen und hohen Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnissen begünstigt /6,7/. Die Methanisierung von Kohlendioxid (Reaktion (1.2)) läuft in Gegenwart von Kohlenmonoxid erst bei Kohlenmonoxidpartialdrükken unter 0,0002 bar deutlich ab /8-12/. Die Wassergasreaktion (1.3) verschlechtert die Methanselektivität aus Kohlenmonoxid. Aufgrund der thermodynamischen Verhältnisse /7/

T/K	400	500	600	700
lg K_p	3,2	2,1	1,4	1,0

kann die Kohlendioxidbildung bei hohen Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnissen zurückgedrängt werden /6/. Alle Reaktionen sind exotherm. Die entstehende Reaktionswärme muß daher rasch abgeführt werden, um Überhitzung und damit verbundene Sinterung und Desaktivierung des Katalysators oder Limitierung der Methanisierung durch Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts zu vermeiden /7/. Bei der Methanisierung von Restkohlenmonoxid ist die Wärmeentwicklung wegen der hohen Verdünnung gering und daher problemlos im Festbettreaktor zu handhaben /7/. Im Falle der Methanisierung kohlenmonoxidreicher Gase zu Erdgasaustauschgas versucht man dagegen, die Reaktionstemperatur durch Gasrückführung, durch Wahl geeigneter Reaktortypen oder in Systemen mit in der Flüssigphase aufgeschlämmtem Katalysator zu kontrollieren /4,7,13-17/.

Die Methanisierung von Kohlenmonoxid wird durch die Metalle der VIII. Gruppe (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) und Molybdän, Wolfram, Silber katalysiert. Mills und Steffgen /7/ geben einen ausführlichen Überblick zu den einzelnen Katalysatoren. Die aktivsten und methanselektivsten Katalysatoren sind Nickelkontakte. Sie werden als Legierungen Nickel/Aluminium /7/, Nickel/Kupfer /7,18/, als Bornickelverbindungen /7,19,20/ oder auf Trägern wie $MgAl_2O_4$, Cr_2O_3, SiO_2 und Al_2O_3 /7/ eingesetzt. Für die Umwandlung von Restkohlenmonoxid zu Methan in Wasserstoff werden fast ausschließlich Nickel/Aluminiumoxidträgerkatalysatoren industriell verwendet /2/. Auf

ihre Eignung als Methanisierungskatalysatoren für die Gewinnung von Erdgasaustauschgas wurden ferner MNi_5-Kontakte (M = Thorium, Uran, Zirkonium) /21/, Nickelzeolith-Y-Katalysatoren /22/, $CeNi_2$-Verbindungen /23/ und Nickel auf Titandioxidträger /24/ getestet.

Fast alle Katalysatoren weisen einen Nachteil auf: Sie werden durch Schwefel vergiftet /7,25,26/. Ausgenommen sind nur Molybdän und Wolfram, die als Sulfide vorliegen /7/, und die erwähnten MNi_5-Katalysatoren /21/. Kohlenstoffabscheidungen (Reaktion (1.4)), die zur Graphit- oder Metallcarbidbildung führen und die Aktivität des Katalysators herabsetzen /7,25-28/ können durch Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnisse ≥ 4, Gegenwart von Wasserdampf und Temperaturen < 700 K weitgehend ausgeschaltet werden /7,28/. Eine weitere Form der Desaktivierung stellt die Bildung von Metallcarbonylen dar. Für Nikkel z.B. sollte nicht bei Temperaturen unter 453 K gearbeitet werden, da sonst gemäß

$$p_{Ni(CO)_4} = K_p\,(T) \cdot p_{CO}^4 \qquad (1.5)$$

das Nickel schon bei niedrigen Kohlenmonoxidpartialdrücken als Tetracarbonyl aus dem Katalysator ausgetragen wird. Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p ist dabei gegeben durch /29/:

$$\lg K_p = 7348{,}8/T - 21{,}7582. \qquad (1.6)$$

Zusammensintern der Metallkristallite auf dem Träger kann ebenfalls zum Aktivitätsverlust durch Verminderung der syntheseaktiven Zentren führen /30,31/.

Von grundlegendem Interesse sind neben der Wirkungsweise der einzelnen Katalysatoren und den damit verbundenen verfahrenstechnischen Fragen Mechanismus und Kinetik der Kohlenmonoxidhydrierung zu Methan. Auch die vorliegende Arbeit befaßt sich

daher mit der Kinetik der Reaktion, wobei insbesondere der Bereich kleiner Kohlenmonoxidpartialdrücke interessiert, wie er bei der Methanisierung von Restkohlenmonoxid vorgegeben ist. Die Ergebnisse der Untersuchungen, die an einem Nickel/Aluminiumoxidträgerkatalysator durchgeführt wurden, vermögen auch Hinweise auf den Mechanismus der Reaktion zu liefern.

2. STAND DES WISSENS - LITERATUR

Die Methanisierungsreaktion ist in den letzten 80 Jahren intensiv untersucht worden. Ausführliche Zusammenfassungen der veröffentlichten Ergebnisse zu den verschiedenen Problemstellungen der Methansynthese sind bei Greyson /6/, Mills /7/, Vannice /32/ und Somorjai /33/ und speziell zum Reaktionsmechanismus bei Vlasenko /34/, Ponec /35/, Bell /36/ und Rofer-De Poorter /37/ zu finden.

2.1 Mechanismus der Methanisierung an Nickelkatalysatoren

Der Mechanismus der Methanisierung ist trotz aller Anstrengungen bis heute noch nicht eindeutig aufgeklärt. Um gezielte Aussagen über die Teilschritte der Reaktion, d.h. über die an der Katalysatoroberfläche beteiligten Spezies machen zu können, werden u.a. Untersuchungsmethoden wie Kohlenmonoxid- und/oder Wasserstoffadsorption, thermische Desorption, IR-Spektroskopie, Augerelektronenspektroskopie (AES), Sekundär-Ionen-Massenspektroskopie (SIMS), Isotopenmarkierungsmethoden (mit ^{13}C, ^{18}O, D) und gravimetrische Methoden eingesetzt. Nachfolgend werden hierzu einige ausgewählte, als charakteristisch anzusehende Forschungsarbeiten vorgestellt. Anschließend soll aufgezeigt werden, welche Gesichtspunkte für den Oberflächencarbidmechanismus, dem eine Kohlenmonoxiddissoziation zugrunde liegt, sprechen, der heute als Hauptweg zur Methanbildung aus Kohlenmonoxid betrachtet wird. Nickel als typischer Methanisierungskontakt soll stellvertretend für die Metalle der VIII. Gruppe behandelt werden, zumal dieses Metall am inten-

sivsten untersucht worden ist. Die Mechanismusvorstellungen zur Methansynthese an Nickel können auf Metalle, an denen Kohlenmonoxid dissoziieren kann wie den Fischer-Tropsch-Katalysatoren Ruthenium, Eisen, Kobalt übertragen werden /38,39/. Dies gilt nicht für Palladium, Irdium, Platin, an denen Kohlenmonoxid molekular adsorbiert /38/, und die unter erhöhtem Druck Methanol und nur wenig Kohlenwasserstoffe produzieren /38,39/.

2.1.1 Adsorption von Wasserstoff und Kohlenmonoxid an Nickel

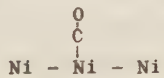
Die Adsorption von Wasserstoff und/oder Kohlenmonoxid an Nikkel haben Wedler und Mitarbeiter ausführlich untersucht /40-44/. Wasserstoff wird oberhalb 273 K in zwei Zuständen dissoziativ, bei Temperaturen unter 273 K oder sehr hoher Oberflächenbelegung auch molekular adsorbiert. Die adsorbierten Moleküle bzw. Atome behalten eine gewisse zweidimensionale Beweglichkeit bei. Die Adsorptionswärme für atomar adsorbierten Wasserstoff nimmt mit dem Bedeckungsgrad Θ ab:

Tabelle 1: Adsorptionswärmen für die dissoziative Wasserstoffadsorption an Nickel

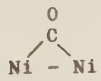
Belegung Θ	0 bis 0,5	0,5 bis 1	Quelle	
	- 75 → -67	-67 → -21	Wedler	/44/
ΔH	-134 → -71	-71 → -56	Omashev	/45/
kJ/mol	- 92	-92 → -58	Christmann	/46/
	- 88 (theoretisch berechnet)		Miyazaki	/47/

Kohlenmonoxid kann molekular in zwei Formen adsorbieren:

linear



brückenförmig



Die lineare Form überwiegt bei hohen Bedeckungsgraden. Das adsorbierte Molekül ist oberhalb 273 K beweglich. Bis 300 K findet keine Dissoziation des Kohlenmonoxidmoleküls statt /40,42, 43,48/. Die Adsorptionswärme nimmt mit dem Bedeckungsgrad Θ ab:

Tabelle 2: Adsorptionswärmen für die molekulare Kohlenmonoxidadsorption an Nickel

Belegung Θ	0 bis 0,5	0,5 bis 1	Quelle
	-125 → -104	-104 → -21	Wedler /42-44/
ΔH	-125	-104	Madden /49/
kJ/mol	-111 → - 84		Christmann /50/
	-109 (theoretisch berechnet)		Miyazaki /47/

Ab 430 K beginnt Kohlenmonoxid an Nickel in Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff, die nachfolgend auch als adsorbierter Kohlenstoff bzw. Sauerstoff oder als adsorbierte Kohlenstoff- oder Sauerstoffatome bezeichnet werden, zu dissoziieren, wie Joyner und Roberts /51/ anhand von Röntgen- und UV-Spektren zeigen konnten. Madden et al. /49/ geben für die Dissoziation eine Temperatur von > 500 K an, wobei der gebildete atomare Sauerstoff mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid weiterreagiert. Heiland et al. /52/ berichten, daß die Kohlenmonoxidmolekülachse bei tiefen Temperaturen normal zur Nickeloberfläche, bei Raumtemperatur nicht und bei höheren Temperaturen parallel zur Oberfläche orientiert ist bzw. Kohlenmonoxid dissoziiert vorliegt. Die Anwendung von SIMS zur Untersuchung der Kohlenmonoxidadsorption /53/ zeigt bei 293 K $NiCO^+$- und Ni_2CO^+-Peaks. Beim Erhitzen nimmt der $NiCO^+$-Peak stark ab und ist bei 395 K nicht mehr zu sehen. Der Ni_2CO^+-Peak bleibt jedoch bestehen. Längeres Behandeln der Oberfläche mit Kohlenmonoxid bei 420 K bewirkt zunehmende Ni_2C^+- und Ni_2O^+-Peaks, was für eine Kohlenmonoxiddissoziation spricht. Gregg et al. /54/ berichten, daß Kohlenmonoxid an Nickel im Temperaturbereich von 573 bis 923 K

in Oberflächenkohlenstoff und Gasphasenkohlendioxid disproportioniert. Martin et al. /55/ untersuchten die Reaktion von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid an Ni/SiO_2 oberhalb 373 K mit IR-Spektroskopie und Nickelsättigungsmagnetisierung: Die bei Raumtemperatur linear und brückenförmig adsorbierten Kohlenmonoxidformen werden beim Aufheizen auf 400 K irreversibel in ein an vier Nickelzentren gebundenes Kohlenmonoxid überführt, das im Gleichgewicht mit Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff steht. Der Oberflächensauerstoff wiederum reagiert reversibel mit adsorbiertem Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid. Galuszka et al. /56/ fanden mit Hilfe der IR-Spektroskopie und der temperaturprogrammierten Desorption, daß analog Martin et al. /55/ für die Dissoziation von Kohlenmonoxid ein Ensemble von Nickelatomen notwendig ist. Weiterhin konnten Galuszka et al. /56/ zeigen, daß die Disproportionierung des Kohlenmonoxids

$$CO_g + * \rightleftharpoons CO_{ad} \qquad (2.1)$$

$$CO_{ad} + * \overset{RDS}{\rightleftharpoons} C_{ad} + O_{ad} \qquad (2.2)$$

$$O_{ad} + CO_{ad} \rightleftharpoons CO_{2,g} + 2\,* \qquad (2.3)$$

gemäß Reaktion (2.2) unterhalb 473 K nach erster Ordnung in der Kohlenmonoxid-Oberflächenkonzentration mit einer Aktivierungsenergie von 63 kJ/mol abläuft. Reaktion (2.2) ist analog Ergebnissen von Tøttrup /57/, der einen Ni/Al_2O_3-Kontakt im Temperaturbereich von 553 bis 673 K untersucht hat, der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS). Erst oberhalb 723 K wird Reaktion (2.3) geschwindigkeitsbestimmend. Ferner ergaben IR-Messungen von Galuszka et al. /56/ an mit Kohlenstoff vorbelegter Oberfläche, daß Kohlenmonoxid an den Stellen linear adsorbiert werden kann, die nicht das für die Kohlenmonoxiddissoziation erforderliche Nickelensemble aufweisen.

Miyazaki /47/ hat die Wechselwirkungsenergie von AB-Molekülen mit d-Metalloberflächen als Funktion der Bindungsordnung des

jeweiligen AB-Moleküls n_{AB} berechnet. Er konnte zeigen, daß Wasserstoff an Nickel dissoziativ adsorbiert, da das Minimum der Wechselwirkungsenergie, das der Adsorptionswärme entspricht, für die Bindungsordnung $n_{H-H} = 0$ mit einer Adsorptionswärme von -88 kJ/mol erhalten wurde. Für Kohlenmonoxid wurden zwei Minima für die Wechselwirkungsenergie mit einer Nickeloberfläche berechnet. Das erste Minimum ist mit $n_{AB} = 2,2$ und einer Adsorptionswärme von -109 kJ/mol der molekularen, das zweite mit $n_{AB} = 0$ und einer Adsorptionswärme von -92 kJ/mol der dissoziativen Kohlenmonoxidadsorption zuzuordnen. Das molekular adsorbierte Kohlenmonoxid kann in Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff mit einer Aktivierungsenergie von 86 kJ/mol im Vergleich zum experimentellen Wert nach Galuszka et al. /56/ von 63 kJ/mol dissoziieren oder mit einer Aktivierungsenergie von 109 kJ/mol desorbieren. Daher ist zu erwarten, daß die dissoziativ und molekular adsorbierte Form des Kohlenmonoxids nebeneinander vorliegen, wobei das Verhältnis von der Oberflächenbelegung, der Temperatur und dem Kohlenmonoxidpartialdruck abhängig ist.

2.1.2 Adsorption von Methan und Wasserdampf an Nickel

Methan wird an Nickel nur bei tiefen Temperaturen molekular adsorbiert. Oberhalb 273 K zerfällt es in CH_x- (x = 0-3) und Wasserstoffspezies, wobei mit steigender Temperatur die Bedeckung an Oberflächenkohlenstoff bei gleichzeitiger Wasserstoffdesorption zunimmt. Die CH_x-Spezies werden mit Wasserstoff als Methan desorbiert /58-62/.

Wasserdampf wird nach Suhrmann et al. /63/ an Nickel nur bei sehr tiefen Temperaturen molekular adsorbiert. Oberhalb 273 K zerfallt es in Sauerstoff- und Hydroxyspezies. Nach Renouprez et al. /64/ wird Wasserdampf bei 300 K adsorbiert, wobei jedes Wassermolekül sechs Nickelzentren belegt. Dieses adsorbierte Wassermolekül kann nicht abgepumpt werden, wird jedoch durch Wasserstoffzugabe desorbiert.

2.1.3 Wechselwirkungen zwischen adsorbiertem Wasserstoff und Kohlenmonoxid

Beträchtliche Wechselwirkungen werden zwischen adsorbiertem Kohlenmonoxid und Wasserstoff gefunden /44,65-81/, die einige Wissenschaftler als Bildung einer Oberflächenverbindung CH_nO (n = 1,2), welche in der Vergangenheit als Zwischenstufe der Methanisierung /32,34/ und Fischer-Tropsch-Synthese postuliert worden ist /82,83/, interpretieren. Lapujoulade /67/ stellte fest, daß Kohlenmonoxid und Wasserstoff zunächst unabhängig voneinander adsorbieren, und dann Kohlenmonoxid den Wasserstoff aufgrund der höheren Adsorptionswärme teilweise verdrängt. Es wurde angenommen, daß sich ein Oberflächenkomplex mit einer Adsorptionswärme von -65 kJ/mol bildete. Farrauto /72/ untersuchte gravimetrisch die Adsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Ni/Al_2O_3 zwischen 373 und 673 K: Zunächst wurde bei Raumtemperatur die Zahl der aktiven Zentren durch Wasserstoffadsorption, wobei ein Wasserstoffatom pro Nickelatom angenommen wurde, ermittelt. Anschließend wurde die adsorbierte Kohlenmonoxid- und Wasserstoffmenge in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt. Bei 473 K war die Belegung der Katalysatoroberfläche mit Atomen oder Molekülen der Kohlenmonoxid-/Wasserstoffcoadsorption maximal. Die Bildung eines CHOH-Komplexes wurde als wahrscheinlich angenommen, da für diesen Fall ein adsorbierter CHOH-Komplex pro aktives Zentrum berechnet wurde. Bei Annahme von Oberflächenkohlenstoff oder eines Oberflächencarbens ($CH_{2,ad}$) müßten zwei Spezies pro aktives Zentrum adsorbiert sein, was sehr unwahrscheinlich ist. Die Bildung dieses CHOH-Komplexes wird jedoch von Gardner /84/, der das gleiche Experiment durchführte, und Rabo /38/ widerlegt. Sie konnten zeigen, daß bei 473 K Nickel neben Oberflächenkohlenstoff weitgehend mit Kohlenmonoxid bedeckt ist, so daß ebenfalls ein adsorbiertes Kohlenmonoxidmolekül pro Oberflächenzentrum resultiert, da die Molekulargewichte für Kohlenmonoxid und dem CHOH-Komplex nahezu identisch sind.

Blyholder und Neff /65/ fanden mit Hilfe der IR-Spektroskopie, daß Kohlenmonoxid und Wasserstoff, die bei Raumtemperatur coadsorbiert wurden, nicht in Wechselwirkung treten. Ab 453 K desorbierte Kohlenmonoxid gleichzeitig mit dem Beginn der Methansynthese. Oberhalb 453 K traten im IR C-H- und O-H-Banden auf, die jedoch nicht eindeutig einem CH_nO-Komplex zugewiesen werden konnten. Bertolini und Imelik /75/ fanden anhand verschiedener Untersuchungsmethoden mehrere Oberflächenspezies nach der Behandlung von Nickel mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 140°C und anschließendem Kühlen: Auf einem Oberflächencarbid adsorbiertes Kohlenmonoxid wurde durch Kohlenmonoxiddesorption bei 353 K, ein CH_nO-Komplex durch Simultandesorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff bei 453 K und eine CH_x-Spezies durch Desorption von Wasserstoff bei 553 K und zwei HRELS-Peaks (High Resolution Energy Loss Spectroscopy) für die CH-Schwingung angezeigt. Heal et al. /71/ berichten, daß nach Coadsorption von Kohlenmonoxid und Wasserstoff eine starke Abnahme der Kohlenmonoxidbande im IR bei 2030 cm^{-1} mit beginnender Methansynthese bei 463 K auftritt und postulieren linear gebundenes Kohlenmonoxid als Vorläufer der Methanisierung. Goodman et al. /78/ adsorbierten Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie Methanol bei 77 K. Kohlenmonoxid und Wasserstoff bilden einen CH_nO-Komplex, der bei 200 K wieder in Form der Ausgangsstoffe desorbiert. Methanol bildet eine CHO-Spezies, die bei 500 K in Kohlenmonoxid und Wasserstoff zerfällt. Deluzarche et al. /81/ fanden bei der Umsetzung von Methyl-, Ethylsulfat und Methyljodid unter Argon bei 313 bis 353 K an Nickel, das bei 523 K mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff vorbehandelt wurde, Aldehyde MeCHO und EtCHO als Produkte. Sie folgerten daraus, daß ein CHO-Komplex auf der Nickeloberfläche existieren muß. Weitere Wechselwirkungen zwischen adsorbiertem Kohlenmonoxid und Wasserstoff bis 353 K ohne Bildung von Reaktionsprodukten, die nicht mit der Bildung von Oberflächenkomplexen in Verbindung gebracht werden, äußern sich u.a. in einer Veränderung der Wasserstoffadsorptionswärme, Erhöhung der Kohlenmonoxidadsorption bei Gegenwart von Wasserstoff und Überführung des adsorbierten Wasserstoffs in andere Bindungszustände /44,68-70,74,76,80/.

Zusammenfassend können aus den bisher diskutierten Untersuchungen folgende Aussagen zu den auf Nickeloberflächen vorliegenden Spezies gemacht werden:

- Wasserstoff adsorbiert dissoziativ
- Kohlenmonoxid adsorbiert bis zu Temperaturen zwischen 400 und 450 K molekular
- Kohlenmonoxid kann oberhalb dieses Temperaturbereiches -Beginn der Methansynthese- molekular und dissoziativ adsorbieren
- Adsorbierte Sauerstoffatome sind sehr reaktiv und reagieren mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid
- Methan adsorbiert oberhalb 273 K dissoziativ
- Wasserdampf adsorbiert dissoziativ und/oder molekular
- Adsorbiertes Methan und Wasser werden oberhalb 300 K durch Wasserstoff leicht verdrängt
- CH_nO-Komplexe, die möglicherweise unter 450 K existieren, desorbieren im Temperaturbereich der Methansynthese weitgehend als Kohlenmonoxid und Wasserstoff.

2.1.4 Reaktionsmechanismen

Zwei Reaktionsmechanismen wurden bis in die jüngste Vergangenheit diskutiert (* = freier Oberflächenplatz; g = Gasphase; ad = adsorbiert):

Mechanismus A

$$H_{2,g} + 2\,* \rightleftharpoons 2\,H_{ad} \qquad (2.4)$$

$$CO_g + * \rightleftharpoons CO_{ad} \qquad (2.5)$$

$$CO_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CHO_{ad} + * \qquad (2.6)$$

$$CHO_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CHOH_{ad} + * \qquad (2.7)$$

$CHOH_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_2OH_{ad} + *$ (2.8)

$CH_2OH_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_{2,ad} + H_2O_{ad}$ (2.9)

$CH_{2,ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_{3,ad} + *$ (2.10)

$CH_{3,ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_{4,ad} + *$ (2.11)

$CH_{4,ad} \rightleftharpoons CH_{4,g} + *$ (2.12)

$H_2O_{ad} \rightleftharpoons H_2O_g + *$ (2.13)

Mechanismus B

$H_{2,g} + 2\,* \rightleftharpoons 2\,H_{ad}$ (2.14)

$CO_g + * \rightleftharpoons CO_{ad}$ (2.15)

$CO_{ad} + * \rightleftharpoons C_{ad} + O_{ad}$ (2.16)

$C_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_{ad} + *$ (2.17)

$CH_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_{2,ad} + *$ (2.18)

$CH_{2,ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_{3,ad} + *$ (2.19)

$CH_{3,ad} + H_{ad} \rightleftharpoons CH_{4,ad} + *$ (2.20)

$CH_{4,ad} \rightleftharpoons CH_{4,g} + *$ (2.21)

$O_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons OH_{ad} + *$ (2.22)

$OH_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons H_2O_{ad} + *$ (2.23)

$H_2O_{ad} \rightleftharpoons H_2O_g + *$ (2.24)

$CO_{ad} + O_{ad} \rightleftharpoons CO_{2,ad} + *$ (2.25)

$CO_{2,ad} \rightleftharpoons CO_{2,g} + *$ (2.26)

Mechanismus A, der über molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid und CH_nO-Komplexe führt, wurde von Fontaine /85/ und mit molekular adsorbiertem Wasserstoff von Vlasenko /34/, Bousquet /86/ und Vannice /87/ postuliert. Unter Berücksichtigung der in Abschnitt 2.1.3 zusammengefaßten Ergebnisse zum Adsorptionsverhalten und zu den Wechselwirkungen im adsorbierten Zustand der an der Methanisierung beteiligten Gase und aufgrund neuerer Untersuchungen /35-39,84,88-109/ wird heute jedoch Mechanismus B, der auf dissoziativer Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption basiert, als Hauptweg zu Methan und Startreaktion zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe angesehen. Mechanismus A und eine Variante dieses Typs nach einem Vorschlag von Bell /36/, die über Sauerstoff adsorbierte Alkoxyspezies (CH_2O_{ad}, CH_3O_{ad}) führt, liefern eine Erklärung für die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte, bei der Methan- und Fischer-Tropsch-Synthese: Nach Reaktion (2.7) kann Formaldehyd und nach Reaktion (2.9) anstelle der Carbenspezies und Wasser auch Methanol gebildet werden. Höhere Aldehyde und Alkohole können nach Reaktion (2.6) durch Insertion von Kohlenmonoxid in eine Metall/Kohlenwasserstoffbindung anstatt in eine Metall/Wasserstoffbindung mit nachfolgender Hydrierung entstehen. Mechanismus A ist demnach vor allem an Metallen, die Kohlenmonoxid weitgehend molekular adsorbieren, gegenüber Mechanismus B bevorzugt und ein Weg zu Aldehyden und Alkoholen /38,39/.

Der Oberflächencarbidmechanismus B, der schon von Fischer und Tropsch /110/ und Craxford et al. /111/ für die Synthese höherer Kohlenwasserstoffe postuliert wurde, soll nachfolgend anhand der neueren Forschungsergebnisse diskutiert werden.

Wentrcek et al. /93,94/ setzten einen Ni/Al_2O_3-Katalysator Kohlenmonoxid-/Heliumpulsen aus und beobachteten oberhalb 450 K die Bildung von Oberflächenkohlenstoff, der mit Hilfe der AES nachgewiesen wurde, nach erster Ordnung in bezug auf adsorbiertes Kohlenmonoxid und von Gasphasenkohlendioxid analog Galuszka /56,88/ und Tøttrup /57/. Da die Kohlenmonoxid-

disproportionierung stöchiometrisch abläuft, konnten die Mengen an disproportioniertem Kohlenmonoxid, an Oberflächenkohlenstoff und chemisorbiertem Kohlenmonoxid aus dem gebildeten Kohlendioxid und dem eingesetzten Kohlenmonoxid ermittelt werden. Der adsorbierte Kohlenstoff konnte durch sechs aufeinanderfolgende Wasserstoffpulse sehr rasch und quantitativ zu Methan umgesetzt werden. Gleiche Ergebnisse wurden mit Kohlenmonoxid-/Wasserstoffpulsen (1:9) über mit Oberflächenkohlenstoff vorbelegtem Katalysator erzielt. Dabei entsprach die Menge an gebildetem Methan der Summe aus adsorbiertem Kohlenstoff, der aus der Vorbelegung resultierte, und dem des Kohlenmonoxidpulses. Keine Korrelation wurde zwischen chemisorbiertem Kohlenmonoxid und gebildetem Methan erhalten, d.h. molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid konnte nicht direkt methanisiert werden, wie auch Galuszka /88/ gezeigt hat.

Zwei Arten von Oberflächenkohlenstoff wurden von Wentrcek /93,94/ gefunden. Der hinsichtlich Wasserstoff sehr reaktive α-Kohlenstoff konnte mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie als Oberflächencarbid identifiziert werden. Beim schwach aktiven β-Kohlenstoff handelte es sich um eine amorphe Kohlenstofform. Das Verhältnis der Bedeckungsgrade $Z = \Theta_C (\alpha) / \Theta_C (\beta)$ betrug bei 523 K $Z = 2,5$ und bei 575 K $Z = 1$. In einer weiterführenden Untersuchung aus der Arbeitsgruppe Wentrcek haben Mc Carty und Wise /90/ die vorgenannten Ergebnisse bestätigt. Ferner konnten sie zeigen, daß bei niedrigen Kohlenstoffbedeckungsgraden eine α'-Kohlenstofform als Vorläufer der α-Form gebildet wurde, die schon bei Temperaturen um 300 K methanisiert werden konnte. Bei allen Kohlenstofformen wurde bei Temperaturen über 600 K eine langsame Umwandlung in Graphit, der für die Synthese inaktiv ist, beobachtet. Die Bildung von Methan und Wasser durch Hydrierung des α-Oberflächenkohlenstoffs und -sauerstoffs der Kohlenmonoxiddissoziation ist nach Wentrcek et al. /93,94/ und Mc Carty /90/ aufgrund der vorgenannten Ergebnisse ein plausibler Mechanismus der Methanisierung. Als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt postulieren Wentrcek et al. /93,94/ die Kohlen-

monoxiddissoziation, da für diese Reaktion und die Methanisierung eines 1:9 Kohlenmonoxid-/Wasserstoffgemisches Aktivierungsenergien vergleichbarer Größenordnung von 163 kJ/mol und 155 kJ/mol erhalten wurden.

Ponec und Araki /35,103/ untersuchten die Methanisierung von Kohlenmonoxid an Nickel und Nickel-Kupferlegierungen im Temperaturbereich von 523 bis 623 K in einer Vakuumapparatur. Sie beobachteten, daß die Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff, der durch Kohlenmonoxiddisproportionierung erzeugt wurde, mit reinem Wasserstoff schneller verlief als mit Kohlenmonoxid-/Wasserstoffgemischen. Daraus folgerten sie: Kohlenmonoxid und Wasserstoff konkurrieren um dieselben Zentren, wobei die Wasserstoffadsorption durch das stärker adsorbierte Kohlenmonoxid zurückgedrängt wird, und der Oberflächenkohlenstoff reagiert mit adsorbiertem Wasserstoff. Um den postulierten Mechanismus zu überprüfen, wurde ein Nickelfilm bei 573 K durch ^{13}CO-Disproportionierung mit ^{13}C belegt, die Apparatur zur Entfernung von Gasphasen-^{13}CO und adsorbiertem ^{13}CO evakuiert und ein 5:1 $H_2/^{12}CO$-Reaktionsgemisch zugegeben. Als erstes Produkt erschien $^{13}CH_4$. Nach einer Induktionsperiode von 20 bis 25 min wurden $^{12}CO_2$ und $^{12}CH_4$, jedoch selbst nach 60 min kein ^{13}CO oder $^{13}CO_2$ gefunden. Die Ergebnisse zeigen eindeutig, daß Kohlenmonoxid zunächst dissozieren muß, damit die gebildeten Kohlenstoff- und Sauerstoffatome zu Methan und Wasser hydriert und/oder Kohlendioxid oxidiert werden können. Außerdem ist die Rekombination von adsorbierten Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen zu Kohlenmonoxid und Kohlendioxid erschwert.

Untersuchungen von Araki und Ponec /35,103/ an Nickel-/Kupferlegierungen erhärten den Oberflächencarbidmechanismus. Die Abnahme der Methan- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeit bei Verwendung von Nickel-/Kupferlegierungen übertraf die Abnahme des Nickelgehaltes um mehr als eine Größenordnung. Da sich die Aktivierungsenergie (98 kJ/mol für Nickel)

mit der Kupfer-/Nickelzusammensetzung nicht systematisch veränderte, mußte die Zahl der syntheseaktiven Zentren, d.h. der präexponentielle Faktor kleiner geworden sein. Kohlenmonoxiddisproportionierung und Oberflächencarbidhydrierung ohne Kohlenmonoxid zeigten ferner, daß die Maximalzahl der Zentren, an denen Kohlenmonoxid dissoziieren konnte, durch Kupferzugabe vermindert wurde. Die Schlußfolgerung lautet: Methanisierung und Kohlenmonoxiddisproportionierung benötigen ein Ensemble von Nickelatomen /55,56,102/ und Verdünnung von Nickel mit Kupfer verringert die Zahl solcher Zentren /102/. An allen anderen Oberflächenzentren kann Kohlenmonoxid nur molekular adsorbieren /35,102,103/ analog Ergebnissen von Galuszka /56/.

Rostrup-Nielsen und Pedersen /101/ zeigten, daß Schwefel ähnlich wie Kupfer wirkt: Kohlenmonoxiddisproportionierungs- und Methanisierungsgeschwindigkeit werden bei Schwefelvergiftung eines Nickelkatalysators drastisch verringert, aber Selektivität der Kohlenstoffbildung und Aktivierungsenergie der Methanbildung bleiben konstant, d.h. beide Reaktionen haben die gleiche Zwischenstufe, nämlich Oberflächenkohlenstoff, und die Kohlenmonoxiddissoziation benötigt ein Ensemble von Nikkelatomen.

Rabo et al. /38/ untersuchten die Reaktionen von Kohlenmonoxid und Wasserstoff an Nickel und anderen Metallen mit der Pulstechnik. An Nickel zerfiel Kohlenmonoxid bei 573 K weitgehend in Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff, wobei letzterer mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid reagierte und der Oberflächenkohlenstoff leicht zu Methan hydriert wurde. Bei 473 K lagen molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid und Oberflächenkohlenstoff nebeneinander vor. Da hier mit einem Wasserstoffpuls mehr Methan gebildet wurde, als an Oberflächenkohlenstoff vorlag, wurde angenommen, daß sich auch undissoziiertes Kohlenmonoxid umgesetzt hatte; es sei denn, die Kohlenmonoxiddisproportionierung verliefe schneller als die Kohlenstoffhydrierung und molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid wäre wenig reaktiv. Die letzte Aussage konnte verifiziert werden, da bei

Raumtemperatur molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid mit Wasserstoff keine Produkte, jedoch eine bei 573 K erzeugte Kohlenstoffschicht bei Raumtemperatur signifikante Mengen an Kohlenwasserstoffen (Methan, Ethan, Propan, Butan) lieferte.

Zagli et al. /95/ haben Messungen an Nickelträgerkatalysatoren mit der Methode der temperaturprogrammierten Desorption durchgeführt und den Oberflächencarbidmechanismus bestätigt. Desorptionsspektren für Mischungen aus Kohlenmonoxid/Wasserstoff -beide coadsorbiert bei Raumtemperatur- zeigten, daß die Methan- und Kohlendioxidbildung bei der gleichen Temperatur im Bereich von 453 bis 473 K, d.h. mit Beginn der Kohlenmonoxiddissoziation einsetzten. Die Kohlendioxidbildung lief dabei langsamer als die Wasserbildung im Vergleich zu Untersuchungen mit reinem Kohlenmonoxid ab, d.h. die adsorbierten Sauerstoffatome reagierten leichter mit Wasserstoff als mit Kohlenmonoxid. Bei Messungen mit adsorbiertem Kohlenmonoxid im Wasserstoffstrom erschienen bei derselben Temperatur und mit gleicher Peakform Methan und Wasser. Daraus wurde gefolgert, daß die Methan- und Wasserbildung durch denselben Elementarschritt, die Kohlenmonoxiddissoziation, limitiert sind.

Gardner und Bartholomew /84/ untersuchten gravimetrisch, welche Oberflächenspezies bei der Kohlenmonoxidmethanisierung an Nickel vorliegen. Drei Arten wurden gefunden:

- Leicht desorbierbare Spezies wie Kohlenmonoxid, Methan, Wasserstoff etc.
- Hinsichtlich Wasserstoff hochreaktiver atomarer α-Kohlenstoff (siehe Wentrcek, Mc Carty /90,93,94/)
- Nichtreaktiver polymerer β-Kohlenstoff (siehe Wentrcek, Mc Carty /90,93,94/).

Die Verteilung der adsorbierten Atome und Moleküle erwies sich als temperaturabhängig. Bei 473 K war die Katalysatoroberfläche weitgehend mit Kohlenmonoxid bedeckt, bei 673 K hauptsäch-

lich mit α-, β-Kohlenstoff oder CH_x-Kohlenwasserstoffen (siehe Rabo et al. /38/). Einen weiteren Hinweis auf den Oberflächencarbidmechanismus konnten die Autoren daraus ableiten, daß die spezifischen Reaktionsgeschwindigkeiten (= turn over frequency: Moleküle/Sekunde und aktives Zentrum) für die Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff und für Spezies der Wasserstoff-/Kohlenmonoxidcoadsorption gleich groß waren, d.h. beide Prozesse über die gleiche Zwischenstufe, nämlich Oberflächenkohlenstoff liefen. Aus der Tatsache, daß die Kohlenmonoxidaufnahme des Katalysators und die Desorption der Produkte wesentlich schneller als die Bildung von aktivem Oberflächenkohlenstoff (siehe Goodman /92/) oder dessen Hydrierung (siehe Goodman /92/, Mc Carty /90/) verliefen, wurde geschlossen, daß Oberflächenreaktionen geschwindigkeitsbestimmend sein müssen: Bei 450 K war die spezifische Hydriergeschwindigkeit von Oberflächenkohlenstoff bei 0,025 bar Wasserstoffpartialdruck mit einer Aktivierungsenergie von E = 70 kJ/mol um den Faktor 10 höher als die Kohlenmonoxiddissoziationsgeschwindigkeit bei 0,032 bar Kohlenmonoxidpartialdruck nach Goodman /92/ (E = 92-105 kJ/mol) und die gleich schnell ablaufende stationäre Methanisierungsgeschwindigkeit (E = 92 kJ/mol) bei 0,025 bar Wasserstoffpartialdruck und einem 4:1 Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnis. Im Temperaturbereich von 450 bis 600 K war demnach wegen der höheren Aktivierungsenergie die Kohlenmonoxiddissoziation und ab 600 K wegen der kleineren Aktivierungsenergie die Hydriergeschwindigkeit des Oberflächenkohlenstoffs bei den angegebenen Reaktionsbedingungen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das Absinken der Aktivierungsenergie bei 600 K von 100 auf 70 kJ/mol wurde von Sughrue /112-114/ im Rahmen kinetischer Messungen gefunden. Der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt kann sich jedoch nach Aussage von Gardner /84/ unter stationären Methanisierungsbedingungen ändern, da die Konzentration des Oberflächenkohlenstoffs von den Kohlenmonoxid-/Wasserstoffpartialdrücken und der Temperatur beeinflußt wird, so daß je nach Betriebsbedingungen die Hydrierung bei kleinen Wasserstoffpartialdrücken oder die Bildung des Oberflächenkoh-

lenstoffs bei kleinen Kohlenmonoxidpartialdrücken limitieren kann. Die Schlußfolgerung, daß je nach Betriebsbedingungen verschiedene Elementarschritte geschwindigkeitsbestimmend sein können, haben unabhängig von Gardner auch Goodman et al. /92/, die die spezifische Reaktionsgeschwindigkeit der Kohlenmonoxiddissoziation und Kohlenstoffhydrierung untersuchten, und Sughrue /112-114/ aus Ergebnissen kinetischer Messungen gezogen.

Happel et al. /89/ führten Messungen mit ^{13}C, ^{18}O und D an Ni/SiO_2 in einem gradientenfreien Kreislaufreaktor durch, um Elementarschritte der Methanisierung aufzuklären. In Experimenten mit $^{13}CH_4$ in Kohlenmonoxid/Wasserstoff bzw. mit CH_4/D_2 wurde nur sehr wenig ^{13}CO bzw. CH_3D gefunden, so daß im Reaktionsweg der Methanbildung aus (C + xH) ein irreversibler Schritt vorliegen mußte. Um genauere Informationen über die adsorbierten CH_x-Zwischenstufen (x = 0-4) zu erhalten, wurde ein Wasserstoff-/Kohlenmonoxidstrom nach Erreichen des stationären Zustands des Reaktionssystems gestoppt, anschließend 4,5 h lang Helium über den Katalysator geleitet und dann Deuterium zugeschaltet. Als Hauptprodukt entstand CD_4 durch Deuterierung des durch Helium nicht desorbierten Oberflächenkohlenstoffs. CH_4 oder D_2O wurden nicht gefunden, d.h. adsorbiertes Methan und Oberflächensauerstoff lagen auf der Katalysatoroberfläche nicht vor. Von den partiell deuterierten Spezies traten nach dem Oberflächenkohlenstoff CH_2D_2 in größeren, CH_3D bzw. CHD_3 in kleineren, aber gleichen Konzentrationen auf, d.h. die adsorbierten Kohlenstoffatome reagierten wahrscheinlich mit einem Wasserstoffmolekül oder zwei adsorbierten Wasserstoffatomen.

Experimente von Happel /89/ mit $C^{18}O$ und ^{13}CO lieferten folgende Ergebnisse: Die molekulare Kohlenmonoxidadsorption ist im Gleichgewicht und verläuft schnell. Die Kohlenmonoxiddissoziation in Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff ist irreversibel und die Bedeckung mit Oberflächensauerstoff gering in Einklang mit Untersuchungen von Goodman et al. /91/, der mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie nur carbidischen Oberflächenkohlenstoff aber keinen Oberflächensauerstoff

nachweisen konnte. Die Hydrierung der adsorbierten Sauerstoffatome zu Wasser bzw. die Oxidation mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid verläuft irreversibel. Bei hohen Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnissen wird nur Wasser, aber kein Kohlendioxid gebildet. Die Konzentration an Oberflächenkohlenstoff ist immer größer als die an molekular adsorbiertem Kohlenmonoxid, die ab 493 K laut Modellrechnung auf den Wert Null absinkt. Ferner können der Sauerstoff des Wasser- und Kohlendioxidmoleküls gegen den Gittersauerstoff des SiO_2-Trägers ausgetauscht werden. Die Schlußfolgerung aus diesen Ergebnissen lautete: Auf der Oberfläche des Katalysators befindet sich hauptsächlich Kohlenstoff, in geringen Konzentrationen liegen CH_x-Kohlenwasserstoffe (x = 1-3) analog Ergebnissen von Kroeker et al. /109/ und keine adsorbierten Sauerstoffatome vor. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Reaktion des Oberflächenkohlenstoffs mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen oder einem Wasserstoffmolekül.

Bell et al. /36,115/ postulierten als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Methanisierung an Metallen der VIII. Gruppe die Hydrierung einer adsorbierten Methylgruppe mit einem adsorbierten Wasserstoffatom zu Methan. Ergebnisse von Isotopenmarkierungs- und IR-Untersuchungen an Ruthenium werden wie folgt interpretiert: Die dissoziative Wasserstoffadsorption, die molekulare Kohlenmonoxidadsorption und auch die Dissoziation adsorbierten Kohlenmonoxids sind reversibel und im Gleichgewicht, wobei die Katalysatoroberfläche hauptsächlich mit molekular adsorbiertem Kohlenmonoxid bedeckt ist. Die adsorbierten Sauerstoffatome der Kohlenmonoxiddissoziation reagieren mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oder werden zu Wasser hydriert. Der Oberflächenkohlenstoff reagiert mit atomar adsorbiertem Wasserstoff zu CH_x-Kohlenwasserstoffen (x = 1-3), die im Gleichgewicht miteinander stehen. Die adsorbierte Methylgruppe wird als Vorläufer der Methanbildung und höherer Kohlenwasserstoffe betrachtet.

Dalla Betta und Shelef /98,100/ haben Anfangsreaktionsgeschwindigkeiten der Methanisierung von Wasserstoff oder Deuterium an Nickel, Ruthenium, Platin in einem Satzkreislaufreaktor gemessen. Die Bildungsgeschwindigkeit für Methan (und höhere Kohlenwasserstoffe) war auf allen drei Katalysatoren für Wasserstoff und Deuterium identisch, d.h. ein kinetischer Isotopeneffekt fehlte. Die Autoren folgerten daraus, daß der Wasserstoff nicht am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, sondern die Dissoziation des Kohlenmonoxids der limitierende Schritt sein muß. In einem Kommentar zu dieser Veröffentlichung hält es Wilson /99/ für fraglich, ob durch einfache H_2/D_2-Substitution der geschwindigkeitsbestimmende Schritt aufgeklärt werden kann, da sich kinetischer und thermodynamischer Effekt in der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung kompensieren können.

Alle diskutierten Veröffentlichungen favorisieren den weiter oben erläuterten Oberflächencarbidmechanismus B als Weg zu Methan. Die Frage nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, vor allem ob Wasserstoff daran beteiligt ist oder nicht, ist nach wie vor ungeklärt. Die wichtigsten Ergebnisse zum Reaktionsmechanismus sind nachfolgend noch einmal zusammengefaßt (zum Vergleich siehe Mechanismus B):

- Dissoziative Wasserstoffadsorption und molekulare Kohlenmonoxidadsorption sind reversibel und im Gleichgewicht (Reaktionen (2.14), (2.15)).

- Die Dissoziation molekular adsorbierten Kohlenmonoxids oberhalb 450 K (Reaktion (2.16)) findet an einem Ensemble von Nickelatomen statt. Ungeklärt ist, ob sie irreversibel, reversibel oder als Gleichgewichtsreaktion verläuft.

- Als geschwindigkeitsbestimmende Schritte werden die Kohlenmonoxiddissoziation (Reaktion (2.16)) oder die Hydrierung adsorbierter CH_x-Kohlenwasserstoffe ($x = 0-3$) mit einem (oder zwei) adsorbierten Wasserstoffatom(en) (Reaktionen

(2.17) bis (2.20)) oder molekularem Wasserstoff diskutiert, wobei aber auch je nach Synthesebedingungen einer der beiden Schritte bevorzugt sein kann.

- Oberflächensauerstoff reagiert mit einem (oder zwei) adsorbierten Wasserstoffatom(en) (Reaktionen (2.22), (2.23)) oder molekularem Wasserstoff irreversibel zu Wasser und mit adsorbiertem Kohlenmonoxid irreversibel zu Kohlendioxid (Reaktion (2.25)), wobei diese Reaktion bei hohen Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnissen vernachlässigbar ist.

- Unter Synthesebedingungen liegen wenig adsorbierte Sauerstoffatome, CH_x-Kohlenwasserstoffe (zumindest für Nickel), in größeren Konzentrationen Oberflächenkohlenstoff in inaktiver und aktiver Form und Kohlenmonoxid vor allem bei Temperaturen um 470 K vor.

- Molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid reagiert unter Synthesebedingungen nicht oder in geringem Umfang mit Wasserstoff und belegt Plätze, wo es nicht dissoziieren kann.

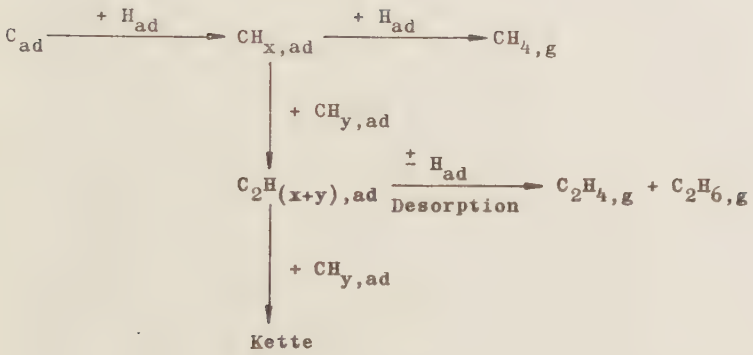
2.1.5 Bildung höherer Kohlenwasserstoffe

Obwohl Nickel allgemein als schlechter Fischer-Tropsch-Katalysator angesehen wird, werden jedoch bei tiefen Temperaturen und/oder hohen CO/H_2-Verhältnissen auch höhere Kohlenwasserstoffe gebildet /38,91,107,116/, bei denen es sich aufgrund der hohen Hydrieraktivität des Nickels vorwiegend um Paraffine handelt. Auf der Basis des weitgehend akzeptierten Carbidmechanismus werden zwei Wege zu höheren Kohlenwasserstoffen aus den zunächst gebildeten CH_x-Spezies (x = 1-3) diskutiert:

Mechanismus C

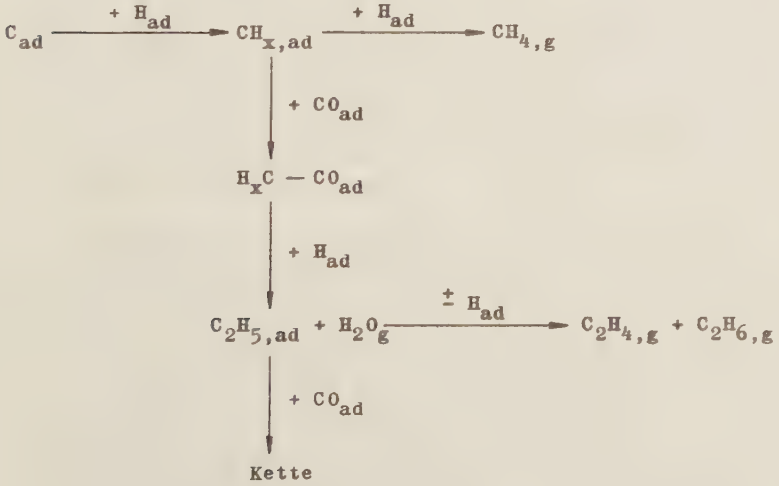
Reaktion von Kohlenwasserstoffspezies untereinander nach Vorstellungen von Joyner /104/ (x = y = 1); Sachtler, Biloen, Bell /36,39,105/ (x = 3, y = 2); Rautavuoma /117,118/

(x = y = 2) gemäß



Mechanismus D

Insertion von adsorbiertem Kohlenmonoxid in eine Metall/Kohlenwasserstoffbindung nach Ponec /35/ (x = 1-3)



Ponec /35/ interpretierte Messungen an Nickel/Kupfer, bei denen die Selektivität zu Ethan und Propan unter vergleichbaren Reaktionsbedingungen größer als an reinem Nickel war, wie folgt: Kupferzugabe drängt die Zahl der zur Kohlenmonoxiddissoziation erforderlichen Nickelensembles zurück, vermindert daher die CH_x-Konzentration und damit die Methanbildung bei gleichzeitiger Begünstigung der molekularen Kohlenmonoxidadsorption, d.h. der Kohlenmonoxidinsertion und damit des Kettenwachstums. Ferner bietet der Kohlenmonoxidinsertionsmechanismus eine einfache Erklärung für die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte bei der Fischer-Tropsch-Methode. Experimentelle Ergebnisse von Gardner /84/, Dalla Betta /108/, Brady /106, 107/ und Biloen, Sachtler /39,105/ sprechen jedoch dafür, daß die Bildung von olefinischen und paraffinischen Kohlenwasserstoffen nur durch Polymerisation von CH_x-Spezies und anschliessende (De-) Hydrierung geschieht. Nur die Bildung von sauerstoffhaltigen Produkten ist auf den Kohlenmonoxidinsertionsmechanismus zurückzuführen (Bell /36/). Auch kann der von Ponec hinsichtlich der Ethan- und Propanbildung beobachtete Selektivitätseffekt an Nickel/Kupfer auf der Basis von Messungen, die Gardner /84/ und Dalla Betta /108/ an schwefelvergifteten Nickelkontakten durchgeführt haben, dadurch erklärt werden, daß Schwefel genau wie Kupfer die Wasserstoffdissoziation stärker als die Kohlenmonoxiddissoziation behindert. Die verminderte Hydrieraktivität begünstigt daher die Reaktion wasserstoffarmer CH_x-Spezies miteinander, zu ungunsten der Methanbildung.

Biloen und Sachtler /39,105/ belegten Übergangsmetallkatalysatoren (Ni, Co, Ru) mit ^{13}C durch ^{13}CO-Disproportionierung. Anschließend wurden über diese Katalysatoren $^{12}CO/H_2$ (1:3) bei 443 K, 1 bar geleitet und $^{13}CH_4$ sowie Kohlenwasserstoffe mit statistisch verteilten ^{13}C-Atomen erhalten. Daraus konnte gefolgert werden, daß nicht nur der Kettenstart sondern auch das Kettenwachstum durch sauerstofffreie CH_x-Spezies (wahrscheinlich CH_2) erfolgt, da bei ^{12}CO-Insertion in eine Metall-^{13}C-Bindung der markierte Kohlenstoff nur endständig auftauchen dürfte.

Brady und Pettit /107/ leiteten Diazomethan in Stickstoff bei 1 bar und 298 bis 473 K über Nickel, Palladium, Eisen, Cobalt, Ruthenium und Kupfer. Als einziges Produkt wurde Ethylen gefunden, das durch Dimerisation zweier CH_2-Spezies entstanden sein mußte. Ließ man dagegen Wasserstoff-/Diazomethangemische reagieren, so bildeten sich an Cobalt, Eisen, Ruthenium Kohlenwasserstoffe von C_1-C_{18}, bei denen es sich hauptsächlich um lineare Alkane und Monoolefine analog der Fischer-Tropsch-Synthese handelte, an Nickel und Palladium mehr Methan und wenige höhere Kohlenwasserstoffe und an Kupfer nur Ethylen. Die Ergebnisse lassen vermuten, daß die Fischer-Tropsch-Synthese und Diazomethanreaktion in Wasserstoff nach dem gleichen Mechanismus verlaufen: Die durch Zerfall des Diazomethans gebildeten CH_2-Spezies werden zu CH_3-Spezies hydriert. Die adsorbierten Methylgruppen reagieren mit Wasserstoff zu Methan oder mit CH_2-Spezies zu adsorbierten Ethylgruppen, die sich durch Hydrierung oder β-Wasserstoffeliminierung zu Ethan oder Ethylen umsetzen oder durch weitere CH_2-Insertion höhere Kohlenwasserstoffe bilden können. Kupfer kann Wasserstoff nur schlecht dissoziativ adsorbieren, so daß die CH_2-Spezies vorwiegend zu Ethylen dimerisieren. Ein weiterer Hinweis darauf, daß das Kettenwachstum über Carbenspezies verläuft, zeigten Experimente von Brady und Pettit /106/, bei denen durch Diazomethanzugabe zu einer über Cobalt laufenden Fischer-Tropsch-Synthese eine Verschiebung zu höheren Kohlenwasserstoffen erzielt wurde.

An Nickel und Fischer-Tropsch-Katalysatoren, die Kohlenmonoxid dissoziieren können, ist aufgrund dieser Ergebnisse Mechanismus C, der schon von Fischer, Tropsch /110/ und Craxford, Rideal /111/ postuliert wurde, favorisiert. Bell, Brady, Sachtler und Biloen /36,39,105-107/ schlagen $CH_{3,ad}$ + $CH_{2,ad}$ vor, Rautavuoma /117,118/ hält $CH_{2,ad}$ + $CH_{2,ad}$ als ersten Kettenaufbauschritt für wahrscheinlich, was nach Ergebnissen von Happel /89/ für Nickel zu diskutieren wäre. Er fand, daß nach dem Oberflächenkohlenstoff CH_2-Spezies in nächsthöheren Konzentrationen und wenig adsorbierte Methylgruppen auf Nickel

vorlagen, d.h. eine CH_2-Dimerisation günstiger erscheint als die Reaktion $CH_{3,ad} + CH_{2,ad}$.

2.2 Kinetik der Methanisierung an Nickelkatalysatoren

Zahlreiche Untersuchungen sind in der Vergangenheit durchgeführt worden /8,9,32,87,91,112-114,116-150/, um die Methanbildung in Abhängigkeit von den Kohlenmonoxid-, Wasserstoff- und Produktpartialdrücken sowie der Temperatur kinetisch zu beschreiben. Modelle mit Adsorptionshemmtermen, die zum Teil empirisch aufgestellt oder aus Vorstellungen zum Reaktionsmechanismus abgeleitet wurden, sind in Tabelle 3 und Potenzansätze, bei denen es sich auch um vereinfachte Langmuir-Hinshelwoodansätze handeln kann (Vannice /32,87/ und Ollis /151/), in Tabelle 4 zusammengestellt. Das Gesamtbild ist sehr uneinheitlich, was mehrere Ursachen haben kann: Transporteffekte (z.B. Porendiffusion) wurden bei der kinetischen Auswertung nicht berücksichtigt. Sehr klein gewählte Konzentrations- und Temperaturbereiche bewirken, daß ein ausgewähltes Modell nur die angegebenen Synthesebedingungen beschreibt und nicht extrapolierbar ist, und daß ferner die kinetischen Daten durch verschiedene Modelle gleich gut angepaßt werden können. In beiden Fällen ist eine Aussage zum Reaktionsmechanismus, d.h. speziell zum reaktionsgeschwindigkeitsbestimmenden Schritt -ein allgemein anwendbares Konzept, nach dem Modellgleichungen gewonnen werden können (Katzer /152/)- nur sehr bedingt möglich. Weiterhin wird in jeder Untersuchung ein anderer Reaktionsschritt als geschwindigkeitsbestimmend postuliert, so daß verschiedene Modellgleichungen resultieren. Selbst bei Annahme desselben geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes können verschiedene Modellgleichungen erhalten werden, wenn im Reaktionsschema ein reversibler Schritt in einen irreversiblen transformiert wird (z.B. die Kohlenmonoxiddissoziation) oder bestimmte Reaktionen vernachlässigt bzw. berücksichtigt werden (z.B. Kohlendioxid- und/oder Wasserbildung). Schließlich könnten Wechselwirkungen zwischen Träger und Nickel die

Kinetik beeinflussen. Vannice /133/ hat jedoch gezeigt, daß die kinetischen Parameter, d.h. letztlich die Elementarschritte der Methanisierung, durch den Träger nicht signifikant verändert werden. Allerdings war die Selektivität der Methanbildung zugunsten der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe an Trägerkontakten geringer als an reinem Nickel, was auf Veränderung der Nickelkristallitgröße zurückgeführt werden könnte.

Trotz der starken Divergenz der Modellgleichungen und der zum Teil erheblichen Streuung der Exponenten der Potenzansätze lassen sich einige wichtige Schlußfolgerungen für die Kinetik und damit auch im Hinblick auf den Mechanismus der Methanisierung ziehen, die nachfolgend herausgearbeitet werden sollen.

2.2.1 Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Kohlenmonoxidpartialdruck

Die Methanbildungsgeschwindigkeit durchläuft bei Betrachtung von Modellen mit Adsorptionshemmterm (Tabelle 3), der den Kohlenmonoxidpartialdruck enthält, in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidpartialdruck bei konstantem Wasserstoffpartialdruck ein Maximum /8,119,121,125-129,131,132/ oder nimmt nach Modellen von Schoubye /123,124/ und Sughrue /112-114/ monoton mit steigendem Kohlenmonoxidpartialdruck ab. Bei sehr kleinen Kohlenmonoxidpartialdrücken verschwindet der Kohlenmonoxidhemmterm, so daß die Methanbildungsgeschwindigkeit proportional p_{CO}^{m} wird, wobei m gleich 0 /112-114,123,124/, 0,5 /132/ oder 1 /8,119,121,125-129,131/ werden kann. Bei hohen Kohlenmonoxidpartialdrücken dominiert der Kohlenmonoxidadsorptionshemmterm im Nenner der Geschwindigkeitsgleichung, so daß die Methanbildungsgeschwindigkeit insgesamt proportional p_{CO}^{n} mit n gleich -0,5 /123,124,132/, -1 /8,125-129,131/, -2 /121,112-114/, -3 /119/ wird. Geschwindigkeitsgleichungen, bei denen die Methanbildungsgeschwindigkeit monoton mit dem Kohlenmonoxidpartialdruck zunimmt /120,122/ oder ein Plateau erreicht /130/, liegen offensichtlich Transporteinflüsse -z.B. Porendiffusion aufgrund des großen Partikeldurchmessers- zugrunde. Dies zeigt

die später erläuterte Abbildung 19, in der der Einfluß der Zerkleinerung des Katalysatorkorns auf die Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Kohlenmonoxidpartialdruck dargestellt ist.

Die Kohlenmonoxidexponenten von Potenzansätzen (Tabelle 4) nehmen für Kohlenmonoxidpartialdrücke unterhalb 0,01 bar Werte zwischen 0 und 1 /135,140,142-145/ und mit steigendem Kohlenmonoxidpartialdruck Werte an, die von 0 gegen negative Werte bis maximal -1,8 laufen /9,32,112-114,134,136,138,141,85,147/. Mit steigender Temperatur werden die Kohlenmonoxidexponenten im Bereich hoher Kohlenmonoxidpartialdrücke weniger negativ /112-114,147/ und erreichen bei sehr hohen Temperaturen positive Werte von 0,1 bis 1 /137,146/. Dabei sind allerdings die Reaktionsgeschwindigkeiten, die Malladi /146/ gemessen hat, wegen des großen Partikeldurchmessers möglicherweise durch Porendiffusion beeinflußt.

Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden: Die Extremwerte der Kohlenmonoxidexponenten aus Modellen mit Adsorptionshemmterm, die für niedrige Kohlenmonoxidpartialdrücke bei 1 und für hohe bei -3 liegen, decken sich mit den Exponenten der Potenzansätze, die Werte von 1 bis -1,8 annehmen können. Somit beschreiben die Potenzansätze das Maximum der Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidpartialdruck quasi abschnittweise. Die Verschiebung des Kohlenmonoxidexponenten der Potenzansätze mit steigender Temperatur von negativen zu positiven Werten im Bereich hoher Kohlenmonoxidpartialdrücke läßt sich dann damit erklären, daß in einem Geschwindigkeitsmodell mit Kohlenmonoxidadsorptionshemmterm die Kohlenmonoxidadsorptionshemmung wegen der hohen Kohlenmonoxidadsorptionswärme (vgl. Abschnitt 2.1.1) mit steigender Temperatur stark abnimmt.

2.2.2 Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck

Abgesehen von Modellen, denen, wie weiter oben diskutiert wurde, wahrscheinlich transportlimitierte Daten zugrunde liegen /120,122,130,146/ und bei denen mit nahezu konstantem Wasserstoffpartialdruck gemessen wurde /125,126,135,142-145/, wird eine weitgehend positive Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Wasserstoffpartialdruck für konstanten Kohlenmonoxidpartialdruck gefunden. Hierfür gibt es verschiedene Gründe: In Modellen mit Adsorptionshemmtermen (Tabelle 3) wurde wegen der schwachen Wasserstoffadsorption (vgl. Abschnitt 2.1.1) der Adsorptionshemmterm des Wasserstoffs gegen den des Kohlenmonoxids vernachlässigt /119,127,131/, die Wasserstoffadsorption als geschwindigkeitsbestimmend postuliert /123,124/ oder ein Eley-Rideal-Mechanismus angenommen /132/, bei dem der Wasserstoff aus der Gasphase mit Oberflächenkohlenstoff reagiert. Der Wasserstoffexponent überstreicht für diese Fälle Werte von 0,15 bis 3. Für Modelle, die einen Wasserstoffadsorptionshemmterm enthalten /8,112-114,121,128,129/, verschwindet bei konstantem Kohlenmonoxidpartialdruck der Wasserstoffhemmterm bei niedrigen Wasserstoffpartialdrücken oder kann gegen den Kohlenmonoxidhemmterm vernachlässigt werden, so daß die Methanbildungsgeschwindigkeit proportional p_{H2}^{m} mit m gleich 0,5 /8/, 1 /112-114,128,129/ oder 2 /121/ sein kann. Erst bei sehr hohen Wasserstoffpartialdrücken wird der Wasserstoffhemmterm wirksam, so daß die Methanbildungsgeschwindigkeit auch proportional p_{H2}^{n} mit n gleich 0 /112-114/, -0,5 /8/, -1 /121, 128,129/ werden, d.h. in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck ein Plateau erreichen oder ein Maximum durchlaufen kann.

Die Extremwerte der Wasserstoffexponenten 3 und -1, die bei steigendem Wasserstoffpartialdruck für Modelle mit und ohne Wasserstoffhemmterm erhalten werden, schließen den Bereich der Exponenten von Potenzansätzen (Tabelle 4), die von 0,5 /137,85/ bis maximal 1,8 /141/ reichen -der Wert 0 /135,142-145/ steht für nahezu konstanten Wasserstoffpartialdruck-, bei einem

häufigsten Wert um 1 mit ein. Die Wasserstoffexponenten der Potenzansätze zeigen keine starke Temperaturabhängigkeit. Dieses Verhalten ist ausgehend von Modellen mit Wasserstoffadsorptionshemmterm zu erwarten, da sich die Wasserstoffadsorptionskonstante und damit der Wasserstoffhemmterm wegen der geringen Adsorptionswärme des Wasserstoffs (vgl. Abschnitt 2.1.1) mit der Temperatur nur wenig ändert, so daß die Methanbildungsgeschwindigkeit proportional p_{H2}^{m} mit nahezu konstantem Exponenten m bleibt.

2.2.3 Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Wasserdampf- und Methanpartialdruck

Die in Tabelle 3 und 4 vorgestellten Geschwindigkeitsansätze zur Methanbildung berücksichtigen meist keine Einflüsse durch die gebildeten Produkte Methan und Wasser. Hemmende Effekte werden für Wasser von Akers /119/, Gilkeson /121/, Sughrue /112-114/, Malladi /146/ und Lee /9/ und für Methan von Bousquet /86,136/ diskutiert. Diese Effekte machen sich bei niedrigen Wasserstoff-/Wasserdampfverhältnissen und/oder hohen Temperaturen bemerkbar, was auf eine Belegung der Oberfläche des Katalysators mit Sauerstoffatomen und Kohlenstoff bzw. Wassermolekülen zurückzuführen ist. Die Hemmung der Methanbildung durch die Reaktionsprodukte ist im allgemeinen reversibel, bei Wasserdampf kann sie bei hohen Temperaturen wegen teilweiser Reoxidation des Nickels irreversibel sein. Bei niedrigen Umsätzen oder Wasserstoffüberschuß, d.h. hohen Wasserstoff-/Wasserdampfverhältnissen werden die Produkte nicht adsorbiert bzw. der Oberflächensauerstoff und -kohlenstoff oder adsorbiertes Wasser leicht desorbiert, wie Untersuchungen zur Methan- und Wasserdampfadsorption an Nickel gezeigt haben (Abschnitt 2.1.2). Ferner haben Schoubye /123,124/ und van Doesburg /8/ in Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von Restkohlenmonoxid in Wasserstoff den in den Reaktor eintretenden Reaktanden Wasserdampf und Methan zugemischt und keine signifikante Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwin-

digkeit von den Produktpartialdrücken gefunden. Ross /153/ formulierte einen Reaktionsmechanismus mit dissoziativen Kohlenmonoxid-, Wasserstoff- und Wasserdampfadsorptionsgleichgewichten und als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt $C_{ad} + y\ H_{ad}$ ($y = 1,2$), wobei nur Kohlenstoff auf der Katalysatoroberfläche angenommen wurde:

$$r_{CH_4} = \frac{k\ p_{CO}\ p_{H_2}^{(1+y/2)} / p_{H_2O}}{(1+K\ p_{CO}\ p_{H_2}/p_{H_2O})^{(1+y)}} \qquad (2.27)$$

Die Modellgleichung erlaubt das diskutierte Maximum der Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck. Ferner sieht man, daß die Hemmung der Methanbildung durch Wasser um so stärker wird, je kleiner das Wasserstoff-/Wasserdampfpartialdruckverhältnis wird und je höher die Temperatur liegt -K fällt mit steigender Temperatur-, da dann $1 >> K\ p_{CO}p_{H2}/p_{H2O}$ gilt und die Methanbildungsgeschwindigkeit proportional $1/p_{H2O}$ wird. Bei Wahl geeigneter Bedingungen, die offensichtlich in den meisten Untersuchungen eingestellt waren, kann daher eine Produkthemmung der Methanbildungsgeschwindigkeit außer acht gelassen werden.

2.2.4 Kinetische Modelle der Methanisierung

Das anhand der Potenzansätze (Tabelle 3) und der Modelle mit Adsorptionshemmtermen (Tabelle 4) für einen Bereich der experimentellen Bedingungen von

$0{,}001 \leq p_{CO} \leq 8$ bar $\qquad 0{,}02 \leq p_{H_2} \leq 35$ bar

$408 \leq T \leq 973$ K $\qquad p_{H_2}/p_{CO} \geq 3$

diskutierte Verhalten der Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Partialdrücken läßt sich zusammenfassend

wie folgt beschreiben:

- Für konstanten Wasserstoffpartialdruck durchläuft die Methanbildungsgeschwindigkeit mit steigendem Kohlenmonoxidpartialdruck ein Maximum. Bei sehr hohen Temperaturen verschwindet das Maximum und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit dem Kohlenmonoxidpartialdruck zu.

- Für konstanten Kohlenmonoxidpartialdruck nimmt die Methanbildungsgeschwindigkeit mit steigendem Wasserstoffpartialdruck zu und erreicht ein Plateau oder durchläuft ein Maximum.

Für hohe Wasserstoff-/Wasserdampfverhältnisse, bei denen die Methanbildungsgeschwindigkeit durch die Reaktionsprodukte nicht gehemmt wird, kann beispielsweise folgender Modelltyp die beiden vorgenannten Aussagen geschlossen wiedergeben, wobei sich die Exponenten a, b, x, y, z aus mechanistischen Überlegungen ableiten lassen (vgl. Abschnitt 3.2.1):

$$r_{CH_4} = \frac{k \; p_{CO}^{x} \; p_{H_2}^{y}}{\left(1 + \sum_i K_i \left(p_{CO}^{a}, \; p_{H_2}^{b}\right)\right)^{z}} \qquad (2.28)$$

$x = 0{,}5;\ 1 \qquad y = 0{,}5;\ 1;\ 1{,}5;\ 2 \qquad z = 2{,}3 \qquad a > \frac{x}{z} \qquad b \geq \frac{y}{z}$

Die Modellgleichung postuliert nach dem Prinzip des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes (vgl. Abschnitt 3.2.1), daß die Methanbildung durch die Reaktion von Wasserstoff, der molekular oder dissoziativ vorliegen kann, mit einer Kohlenstoff enthaltenden Oberflächenspezies, die molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid, Oberflächenkohlen(wasser)stoff oder ein CH_nO-Komplex sein kann, limitiert ist. Von den publizierten Geschwindigkeitsansätzen mit Adsorptionshemmtermen (Tabelle 3) sind nur der kürzlich von Van Ho und Harriott /128,129/ diskutierte Ansatz sowie die von van Doesburg /8/ und in dieser

Arbeit abgeleiteten und experimentell gestützten Modelle in der Lage, das Reaktionsgeschehen im Sinne der Modellgleichung (2.28) geschlossen wiederzugeben. Dazu gehören ferner von Chu, Harriott /154,155/ und Gardner, Sughrue /84,112-114/ vorgeschlagene Modellgleichungen, die auf der Annahme beruhen, daß je nach Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücken sowie Temperatur einer von zwei irreversiblen, aufeinanderfolgenden Schritten -Kohlenmonoxiddissoziation mit bzw. ohne Wasserstoffbeteiligung gefolgt von der Hydrierung des gebildeten Oberflächenkohlenstoffs- geschwindigkeitsbestimmend sein kann (vgl. Abschnitt 3.2.1). Die Wasserstoffadsorption /123, 124/, die Reaktion von Gasphasenwasserstoff mit adsorbiertem Kohlenmonoxid oder Kohlenstoff (Eley-Rideal-Mechanismus) /132/, die Kohlenmonoxidadsorption oder -dissoziation, die von vielen Autoren bei der Untersuchung des Reaktionsmechanismus als langsamster Schritt der Methansynthese angesehen wird (vgl. Abschnitt 2.1.4), scheiden dagegen als für sich allein geschwindigkeitsbestimmende Schritte aus, da sie die Kinetik der Methanbildung nicht in allen experimentellen Bereichen beschreiben können, wie die Analyse der entsprechenden Modellgleichungen (vgl. Abschnitt 3.2.1) ergibt.

Die vorliegende Diskussion hat gezeigt, daß es sich bei der Methanisierung um eine Reaktion handelt, die durch Elementarschritte auf der Katalysatoroberfläche kontrolliert wird. Die Frage, welcher dieser Schritte, bzw. ob je nach den experimentellen Bedingungen ein anderer Schritt die Methanbildung limitiert, ist noch nicht geklärt. Als mechanistische Grundlage zur Ermittlung der Methanisierungskinetik kann heute mit hoher Wahrscheinlichkeit der Oberflächencarbidmechanismus B (vgl. Abschnitt 2.1.4), von dem beispielsweise Sughrue /112-114/ und Inoue /132/ in ihren kinetischen Untersuchungen ausgegangen sind, dienen.

Tabelle 3: Kinetische Modelle mit Adsorptionshemmtermen zur Methanisierung an Nickel

Reaktor*)	Katalysator/ Partikeldurchmesser in mm	T in K	p_{tot}	p_{CO} in bar	p_{H_2}	Modellgleichung $r_{CH_4} =$	E	ΔH_1	ΔH_2 in kJ/mol	Bemerkungen+)	Quelle
Festbett	Ni/SiO_2 3,2	573-623	1	0,2-0,45	1-p_{CO}	$\frac{k\, p_{CO}\, p_{H_2}^3}{(A+Bp_{CO}+Cp_{CO_2}+Dp_{CH_4})^4}$	-	-	-	-	Akers /119/
Festbett	Ni/SiO_2 3,2	533-643	1-27	max. 8	1-$\sum_i p_i$	$\frac{1{,}1\, p_{CO}\, p_{H_2}^{0,5}}{(1+1{,}5\, p_{H_2})}$	-	-	-	-	Pursley /120/
Rohr	Reaktorwand	530-800	10-30	1 :	3,5	$\frac{k(p_{CO}p_{H_2}^2-p_{CH_4}p_{H_2O}/Kp_{H_2})}{(1+\sum_i C_i\, p_i)^3}$ i = CO, H_2, CH_4, H_2O, CO_2	-	-	-	-	Gilkeson /121/
Kreislauf (Carberry)	Ni 3,2-6,3	573-723	1-70	0,02-7 1 :	3	$\frac{k\, p_{H_2}^{0,5}\, p_{CO}}{(1+K_2\, p_{H_2}+K_3\, p_{CH_4})}$	-	-	-	kein H_2O-Einfluß	Lee /122/
Wirbelschicht (diff.)	9-50 % Ni/ $MgAl_2O_4$; Al_2O_3; Cr_2O_3 0,3-0,5	435-624	1-15	0,0002-1,5	1-15	$\frac{k\, p_{H_2}^{0,15}}{(1+K_1\, p_{CO}/p_{H_2})^{0,5}}$	75-117	-69	-	RDS: H_2-Adsorption/ kein H_2O-, CH_4-Einfluß/ keine Transporteffekte	Schoubye /123,124/
Festbett (diff./ int.)	25 % Ni/ Al_2O_3 0,35-0,42	443-483	1	0,002-0,024	1	$\frac{k\, p_{CO}}{(1+K_1\, p_{CO})^2}$	42	-52	-	-	Van Herwijnen /125/

Fortsetzung Tabelle 3:

Reaktor*)	Katalysator/ Partikeldurchmesser in mm	T in K	p_{tot}	p_{CO} in bar	p_{H_2}	Modellgleichung r_{CH_4} =	E	ΔH_1	ΔH_2 in kJ/mol	Bemerkungen+)	Quelle
Festbett (diff./ int.)	25 % Ni/ Al_2O_3 0,35-0,42	443-483	1	0,002-0,024	0,33-1	$\frac{k\, p_{CO}\, p_{H_2}^{0,5}}{(1+K_1\, p_{CO}+K_2\, p_{H_2}^{0,5})^2}$	42	-59	0	RDS: $CO_{ad} + H_{ad}$ / kein H_2O-, CH_4-Einfluß/ keine Transporteffekte	Van Doesburg /8/
Festbett	25 % Ni/ Al_2O_3 0,59-0,84	468-483	1	max. 0,1	-	$\frac{k\, p_{CO}}{(1+K_1\, p_{CO}-K_{H_2O}\, p_{H_2O})^2}$	128	-	-	-	U1 /126/
Festbett (diff.)	8 % Ni/ SiO_2- Al_2O_3 0,12-0,15	523-603	1	0,1-0,4	1-p_{CO}	$\frac{k\, K_1\, p_{CO}\, p_{H_2}^{0,5}}{(1+K_1\, p_{CO})^2}$	84-116	-43	-	RDS: $CO_{ad} + H_{ad} \longrightarrow CHO_{ad} + *$	Huang /127/
Festbett (diff.)	2; 10 % Ni/SiO_2 0,3-0,5	473-673	1-3	0,005-0,5	0,2-3	$\frac{k\, K_1\, K_2\, p_{CO}\, p_{H_2}}{(1+K_1\, p_{CO}+K_2\, p_{H_2})^2}$	84-103	-	-	RDS: $CO_{ad} + 2\, H_{ad} \longrightarrow C_{ad} + H_2O_g + *$ Zwei H-Atome an einem Zentrum adsorbiert	Ho /128,129/
Kreislauf (Berty)	5 % Ni/ Al_2O_3 Schichtdicke 10^{-3} mm auf Monolith	473-623	6,8	0,05-0,12 1 : 3	0,12-0,3 3	$\frac{k_1\, k_2\, p_{H_2}}{k_1(1+A+B)^2 + k_2(1+A)^2}$ $A = K_1\, p_{CO}$ $B = (K_2\, p_{H_2})^{0,5}$	E_1 144 E_2 70	-69	-92	RDS: H_2-Adsorption (475-525 K) CO-Dissoziation und C-Hydrierung (525-575 K) C-Hydrierung (> 575 K) keine Transporteffekte/ H_2O-Inhibierung	Sughrue /112-114/

Fortsetzung Tabelle 3:

Reaktor*)	Katalysator/ Partikeldurchmesser in mm	T in K	p_{tot}	p_{CO} in bar	p_{H_2}	Modellgleichung r_{CH_4} =	E	ΔH_1	ΔH_2	Bemerkungen+)	Quelle
							in kJ/mol				
Kreislauf (Berty)	18 % Ni/ Al_2O_3 5,7	506-611	10	0,001-0,15	2,3-8	$\frac{k\, p_{CO}}{(1 + K_1\, p_{CO})}$	33	-43	-	RDS: $CHOH_{ad} + H_{2,ad}$ Heterogene Katalysatoroberfläche / Porendiffusion	Harder /100/
Kreislauf (Berty)	25 % Ni/ Al_2O_3 1,0-1,4	483-503	20	0,003-0,27	3,4-4,2	$\frac{k\, K_1\, p_{CO}\, p_{H_2}^{x}}{(1 + K_1\, p_{CO})^2}$	-	-	-	RDS: $CO_{ad} + H_{2,ad}$ x = 1 oder $CO_{ad} + H_{ad}$ x = 0,5 / Porendiffusion bei kleinen CO-Partialdrücken	Kreuzer /131/
Innenwand eines Aluminiumrohres mit Ni beschichtet		523-673	1	0,02-0,65	0,1-0,98	$\frac{k\, p_{CO}^{0,5}\, p_{H_2}}{(1 + K_1\, p_{CO})}$	58	-25	-	RDS: $C_{ad} + H_{2,g} \longrightarrow CH_{2,ad} + *$ / keine Transporteffekte	Inoue /132/
Kreislauf (Berty)	18 % Ni/ Al_2O_3 1,0-1,4	453-557	20 bzw. 30	0,001-0,6	1-25	$\frac{k\, K_1\, K_2^2\, p_{CO}^{0,5}\, p_{H_2}}{(1+K_1\, p_{CO}^{0,5} + K_2\, p_{H_2}^{0,5})^3}$	103	-42	-16	RDS: $C_{ad} + 2\, H_{ad} \longrightarrow CH_{2,ad} + *$ / keine Transporteffekte	/diese Arbeit/
Festbett (diff.)	6,2 % Co/ Al_2O_3 0,3-0,5	523	1	0,1-0,8	0,05-0,6	$\frac{k\, p_{CO}^{0,5}\, p_{H_2}}{(1 + (K_1\, p_{CO})^{0,5})^3}$ (Fischer-Tropsch-Synthese) (CO-Verbrauchsgeschwindigkeit)	106	-	-	RDS: $C_{ad} + 2\, H_{ad} \longrightarrow CH_{2,ad} + *$ / keine Transporteffekte	Rautavuoma /117,118/

*) diff. = differentiell betrieben; int. = integral betrieben

+) RDS = Rate Determing Step (ad = adsorbiert, * = freier Oberflächenplatz, g = Gasphase); E = scheinbare Aktivierungsenergie, ΔH_1 = scheinbare Adsorptionswärme

Tabelle 4: Potenzansätze zur Methanisierung an Nickel $r_{CH_4} = k^o \exp(-E/RT)\, p_{CO}^X\, p_{H_2}^Y$

Reaktor*)	Katalysator/ Partikeldurchmesser in mm	T in K	p_{tot}	p_{CO} in bar	:	p_{H_2}	X - CO	Y - H_2	E in kJ/mol	Bemerkungen +)	Quelle
Festbett (diff.)	5 % Ni/Al_2O_3	503-528	1	1	:	3	-0,3	0,8	105	RDS: $CHOH_{ad}$ + Y/2 $H_{2,ad}$/	Vannice /32,87,116/
	8,8; 42 % Ni/Al_2O_3 und Ni	478-508	1	1	:	3	(-0,2)-(-0,5)	0,6 - 0,8	105-138	keine Transporteinflüsse	Vannice /32,133/
Satzreaktor	Ni	533-553	0,1-1	1 1	: :	1 3	-0,2	0,9	113	kein H_2O-, CH_4-Einfluß	Luyten /134/
Festbett	58 % Ni/SiO_2 3,2	423-573	1	0,0005-0,009		1-p_{CO}	0,7	0	66	Porendiffusion bei hoher Temperatur	Randhava /135/
Satzreaktor	Ni/Al_2O_3	543-593	0,04-0,08	1	:	3	-0,9	1,4	84	RDS: H_2-Adsorption/ CH_4-Inhibierung	Bousquet /86,136/
Festbett	Ni-Y-Zeolith	623-723 873-973	1	0,05-0,4		0,04-0,6	0,1 0,6	0,5 1	69 -53	RDS: $CO_{ad} + H_{ad}$ RDS: $CHO_{ad} + H_{ad}$	Takahashi /137/
Festbett	Nickel/ Träger mit La_2O_3, Ce_2O_3, Ru, Rh 3,0	418-623	1	0,22		0,15-1	0 - (-1,8)	0,85-0,93	92-150	———	Inui /138/

Fortsetzung Tabelle 4:

Reaktor*)	Katalysator/ Partikeldurchmesser in mm	T in K	p_{tot}	p_{CO} in bar	p_{H_2}	X - CO	Y - H_2	E in kJ/mol	Bemerkungen +)	Quelle
Festbett	Nickel/Träger	-	-	-	-	0	1	-	———	Mori /139/
Rohr (diff.)	Folien aus Fe/Ni mit P oder/und B 0,003-0,02	476-625	1	0,005-0,05	0,1-0,7	0	1	100	———	Yokoyama /140/
Festbett	20 % Ni/Al_2O_3	473-673	1	1 :	1	-1,2	1,8	125	———	Udrea /141/
	20 % Ni/$ZnAl_2O_4$					-0,8	1,2			
	17 % Ni, 3 % Co/Al_2O_3					0,06	1,4			
Kreislauf	Ni/Cr_2O_3 2,0-4,0	408-448	1	0,0007-0,005	1-p_{CO}	0	0	68	kein H_2O-, CH_4-Einfluß	Vlasenko /142/
Kreislauf	Ni/Al_2O_3 0,5-2,0	448-473	30	0-0,0008	30-p_{N_2}	1	0	48	keine Transporteinflüsse /	Slin'ko /143/
				0,0008-0,016		0	0	98	kein H_2O-, CH_4-Einfluß	
Festbett	5-90 % Ni/Al_2O_3; MgO; SiO_2; Cr_2O_3 0,5-3,0	363-673	30	0,3 (Reaktorzulauf)	30-p_{N_2}	0	0	117	———	Kreindel' /144/

Fortsetzung Tabelle 4:

Reaktor*)	Katalysator/ Partikeldurchmesser in mm	T in K	p_{tot}	p_{CO} in bar	p_{H_2}	X - CO	Y - H_2	E in kJ/mol	Bemerkungen +)	Quelle
Chromatographischer Pulsreaktor	3,5 % Ni-Mn/Al_2O_3	473-623	2,3	1,3 ml CO-Pulse		0	0	65	———	Cognion /145/
	41 % Ni/Cr_2O_3	448-523		in H_2-Trägergas				46		
	0,4-0,5									
Kreislauf (Berty)	58 % Ni/SiO_2	588-866	14-70	0,2-1	7-35	1	1	54	H_2O-Inhibierung bei hohen Temperaturen	Malladi /146/
	3,0									
Festbett	2-12 % Ni/SiO_2	485-608	1	0,001 → 0,2	0,02-1	0 → negativ	0,5-1,2	73-80	RDS1: H_{ad} + CHO_{ad} RDS2: CH_3O_{ad}-Zerfall	Fontaine /85/
Festbett (diff.)	Raney-Nickel 0,04	483-523	2	0,01-1	0,07-1,4	-0,6	0,8	150	Maximum in r_{CH_4} bei kleinen p_{CO}-Werten (p_{H_2} = konstant) / H_2O-Inhibierung (reversibel)	Lee /9/
Festbett (diff.)	Nickelfolie u. -pulver	465-650	1	1 :	6	-0,4 (515 K) 0 (575 K)	1 1	109 69	RDS: CHO_{ad} + $H_{2,g}$	Polizzotti /147/
Festbett	5 % Ni/Al_2O_3 auf Monolith	473 → 623	6,8	0,05-0,12 1 :	0,12-0,3 3	-0,9 (473 K) -0,4 (523 K) -0,2 (623 K)	1 0,7 1	130 → 70	keine Transporteffekte / H_2O-Inhibierung/Exponent p_{H_2O}: -0,05 (473 K); -0,2 (523 K); -0,5 (573 K)	Sughrue /112-114/

*) diff. = differentiell betrieben

+) RDS = Rate Determing Step (ad = adsorbiert, g = Gasphase); E = scheinbare Aktivierungsenergie

2.2.5 Aktivierungsenergien und Adsorptionswärmen der Modellgleichungen

Bei den Modellen mit Adsorptionshemmtermen (Tabelle 3) liegen die Aktivierungsenergien zwischen 70 bis 130 kJ/mol, wobei bei den Arbeiten /8,125,130,132/ die scheinbaren Adsorptionswärmen ΔH_1, ΔH_2 zur scheinbaren Aktivierungsenergie hinzugezählt wurden, da in diesen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k die Quasiadsorptionskonstanten K_1, K_2 enthalten. Die genannten Werte stimmen gut mit den Werten der Potenzansätze (Tabelle 4) sowie Angaben von Wentrcek, Palmer und Goodman /91-94,97/ von 50 bis 160 kJ/mol überein. Die Quasiadsorptionskonstanten K_1, K_2 der Modellgleichungen mit Adsorptionshemmtermen (Tabelle 3) sind nicht in allen Fällen identisch mit den Adsorptionskonstanten der Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption. Die Parameter K_1, K_2 in den Modellen von Schoubye /123,124/, Harder /130/ und Inoue /132/ enthalten noch weitere Parameter, so daß die angegebenen Adsorptionswärmen nicht mit Werten aus Adsorptionsmessungen an Nikkel vergleichbar sind. Die Analyse der Adsorptionswärmen der in dieser Arbeit ermittelten Modellgleichung wird in Abschnitt 7.5 durchgeführt. Nach den Modellen von van Doesburg /8/, van Herwijnen /125/, Huang /127/ und Sughrue /112-114/ liegt die Adsorptionswärme ΔH_1 für molekulare Kohlenmonoxidadsorption zwischen -43 und -69 kJ/mol. Für die Adsorptionswärme der dissoziativen Wasserstoffadsorption ΔH_2 gibt van Doesburg /8/ einen Wert von 0, Sughrue /112-114/ einen Wert von -92 kJ/mol an. Die Tatsache, daß Wasserstoff nach Ergebnissen von Adsorptionsmessungen an Nickel schwächer als Kohlenmonoxid adsorbiert (vgl. Abschnitt 2.1.1) wird nur mit dem Wert von van Doesburg richtig beschrieben. Der Wert der Wasserstoffadsorptionswärme von Sughrue liegt dafür im Bereich des aus Adsorptionsuntersuchungen erhaltenen Mittelwertes von -75 kJ/mol (Tabelle 1). Für die molekulare Kohlenmonoxidadsorption sind die Werte der Adsorptionswärmen deutlich geringer als der Mittelwert von -100 kJ/mol (Tabelle 2) aus Adsorptionsmessungen. Diskrepanzen zwischen Adsorptionswärmen aus kinetischen Model-

len und Adsorptionsuntersuchungen können nach Katzer /152/ wie folgt erklärt werden: Da auf einer inhomogenen Katalysatoroberfläche die Moleküle bzw. Atome an den verschiedenartigen Zentren unterschiedlich stark adsorbiert vorliegen, erhält man aus Adsorptionsmessungen eine mittlere Adsorptionswärme, die nicht mit dem Wert aus kinetischen Messungen identisch sein muß, da für die chemische Umsetzung nur die in einem schmalen Adsorptionswärmebereich adsorbierten Moleküle bzw. Atome reaktiv sind.

3. PROBLEMSTELLUNG UND UNTERSUCHUNGSMETHODIK

In diesem Kapitel wird zunächst die Problemstellung der vorliegenden Untersuchung, die sich aus den Schlußfolgerungen der zum Mechanismus und zur Kinetik der Methanisierung von Kohlenmonoxid geschilderten Sachverhalte ergibt, erläutert und anschließend die Vorgehensweise zur Lösung der gestellten Aufgabe beschrieben.

3.1 Problemstellung

Für die Hydrierung des Kohlenmonoxids an Nickel zu Methan wird heute weitgehend ein Mechanismus, der über dissoziativ gebildeten Kohlenstoff führt, als wahrscheinlich angesehen. Spuren an höheren Kohlenwasserstoffen, die bei der Methanisierung auftreten, entstehen dabei durch Polymerisation von CH_x-Oberflächenspezies (wahrscheinlich x = 2). Im Gegensatz zu den Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus bietet die Kinetik der Methanbildung an Nickel aus den weiter oben ausgeführten Gründen kein einheitliches Bild. In neueren Arbeiten steht vor allem die Frage zur Diskussion, welcher Elementarschritt auf der Grundlage dissoziativer Kohlenmonoxidadsorption geschwindigkeitsbestimmend ist.

Vor diesem Hintergrund war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, die intrinsische Kinetik der Methanbildung an einem kommerziellen Nickel/Aluminiumoxidkatalysator zu ermitteln, um damit Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus B, insbesondere den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt des wahrscheinlich erscheinenden Reaktionsschemas (vgl. Schema B, Abschnitt 2.1.4) der Methansynthese zu erhalten.

3.2 Untersuchungsmethodik

Die gestellte Aufgabe wurde in folgender Weise gelöst: Zunächst wurden Reaktionsgeschwindigkeiten über einen großen und für eine erfolgreiche Schätzung der Parameter und Diskriminierung kinetischer Modelle richtig gewählten Bereich der Kohlenmonoxid- und vor allem Wasserstoffpartialdrücke sowie der Temperatur ermittelt. Parameterschätzung und Modelldiskriminierung werden in Abschnitt 3.2.2 und 3.2.3 behandelt. Die Messungen zur Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeiten wurden in einem ideal durchmischten Rührkessel durchgeführt, so daß die Reaktionsgeschwindigkeiten direkt aus der Differenz der Molenströme, die in den Reaktor ein- bzw. austraten, bestimmt und den im Reaktor herrschenden Partialdrücken zugeordnet werden konnten. Hierzu wurde ein Kreislaufreaktor nach Berty /156/ (vgl. Abschnitt 4.1.2) verwendet, der bei Kreislaufverhältnissen ≥ 20, was bei den eingestellten experimentellen Bedingungen immer erfüllt war (vgl. Abschnitt 5.1.3.2), als ideal durchmischt angesehen werden konnte. Die Beeinflussung der Kinetik durch Stoff- und Wärmetransporteffekte, auf die mittels geeigneter Kriterien und Abschätzungen geprüft wurde, konnte weitgehend ausgeschlossen werden (vgl. Abschnitt 6.1). Nach dem Konzept des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes wurden Modellgleichungen aus den möglichen Mechanismen A und B (vgl. Abschnitt 2.1.4) abgeleitet, wie weiter unten beschrieben wird. Mechanismus A (nicht-dissoziative Kohlenmonoxidadsorption) wurde berücksichtigt, um zu überprüfen, ob anhand statistischer Kriterien eine Diskriminierung zwi-

schen dem heute weitgehend akzeptierten Mechanismus B und Mechanismus A möglich war. Diejenigen Modellgleichungen, deren Parameter auf der Basis der kinetischen Daten durch nichtlineare Regression bestimmbar waren, wurden statistischen Tests unterworfen.

3.2.1 Entwicklung kinetischer Modelle

Kinetische Modelle können auf der Basis zweier Prinzipien erstellt werden /152/:

- Quasistationarität wird angenommen. Dabei bilanziert man über die Konzentrationen der Spezies i, bei denen es sich um Zwischensubstanzen handelt, deren Konzentration explizit nicht bekannt ist, jedoch durch die Konzentrationen der Ausgangsstoffe oder/und Reaktionsprodukte ausgedrückt werden kann, und setzt ihre zeitlichen Konzentrationsänderungen gleich Null.

- Ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt (RDS = Rate Determing Step) wird festgelegt, d.h. der Ablauf einer Elementarreaktion wird als vergleichsweise langsam zu den anderen Schritten angesehen. Alle anderen Reaktionsschritte sind im Gleichgewichtszustand oder verlaufen irreversibel und sind kinetisch gesehen ohne Bedeutung. Die Konzentrationen der Spezies i können aus den Massenwirkungsgesetzen für die entsprechenden Gleichgewichtsreaktionen und/oder nach dem Quasistationaritätsprinzip ermittelt werden.

Da eine Behandlung der Reaktionsmechanismen A und B allein auf der Grundlage der Quasistationarität sehr kompliziert ist, wurde gleichzeitig das Prinzip des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes gewählt. Für die Ermittlung der Bedeckungsgrade Θ_i der Spezies i auf der Katalysatoroberfläche, die zur Erstellung der kinetischen Gleichungen benötigt werden, wurde Langmuiradsorptionsverhalten angenommen. Diese Annahme ist nach Katzer /152/ gerechtfertigt: Zwar liegen auf einer realen

Katalysatoroberfläche schwach und stark gebundene Adsorptionszustände nebeneinander vor, doch gehen nur die aus einem schmalen Adsorptionswärmebereich stammenden Atome bzw. Moleküle einer Spezies i eine chemische Reaktion ein. Für die kinetisch relevanten Spezies kann daher eine konstante Adsorptionswärme, d.h. Langmuiradsorptionsverhalten vorausgesetzt werden. Für die Bedeckungsgrade Θ_i der Spezies i bzw. den Bedeckungsgrad an freien Oberflächenplätzen Θ_v gilt dann:

$$\Theta_v = 1 - \sum_i \Theta_i \qquad (3.1)$$

$$\Theta_i = f(K_i, p_i, \Theta_v) \qquad (3.2)$$

Aufgrund der in Kapitel 2. referierten Literaturarbeiten sowie der später in Abschnitt 7.3 diskutierten eigenen Ergebnisse ist die Methanisierung durch die Oberflächenreaktion zwischen Kohlenstoff enthaltenden Spezies und adsorbierten Wasserstoffatomen bzw. -molekülen, die an gleichartigen Zentren adsorbiert sind, limitiert. Die Methanbildungsgeschwindigkeiten durchlaufen daher Maxima in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck bzw. erreichen in Abhängigkeit vom Wasserstoffpartialdruck ein Plateau, wie später auch anhand der Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt wird (vgl. Abschnitt 5.2.3). Modellgleichungen, die dieses Verhalten nicht wiedergeben können, scheiden zur Beschreibung der kinetischen Daten von vornherein aus. Dazu gehören folgende kinetische Ansätze:

a) Die Wasserstoffadsorption ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.4) oder (2.14) der Mechanismen A und B, Abschnitt 2.1.4):

$$r_{CH_4} = \frac{k_{H_2} \; p_{H_2}}{(1 + \sum_i K_i \; p_i)^2} \qquad i \neq H_2 \qquad (3.3)$$

b) Die Kohlenmonoxidadsorption ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.5) oder (2.15)):

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CO}\ p_{CO}}{(1 + \sum_i K_i\ p_i)} \qquad i \neq CO \qquad (3.4)$$

c) Die Kohlenmonoxiddissoziation ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.16)):

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CO}\ p_{CO}}{(1 + \sum_i K_i\ p_i)^2} \qquad (3.5)$$

d) Die Reaktion von adsorbiertem Kohlenmonoxid oder Kohlenstoff mit Gasphasenwasserstoff ist geschwindigkeitsbestimmend (Eley-Rideal-Mechanismus):

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_4}\ p_{CO}^{x}\ p_{H_2}}{(1 + \sum_i K_i\ p_i)} \qquad x = 0{,}5;\ 1 \quad i \neq H_2 \qquad (3.6)$$

Die Ableitung von 15 Modellen, die die vorliegende Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeiten von Kohlenmonoxid und Wasserstoffpartialdruck beschreiben können, wird nachfolgend vorgeführt. Dabei wird eine der Reaktionen (2.6) bis (2.8) des Mechanismus A oder (2.17), (2.18) des Mechanismus B (vgl. Abschnitt 2.1.4) als geschwindigkeitsbestimmend postuliert. Nach diesem Prinzip werden alle Reaktionen vor dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt als Gleichgewichtsreaktionen betrachtet. Zwei Modelle, bei denen die Kohlenmonoxiddissoziation (Reaktion (2.16)) als irreversibler Schritt angesehen wird, der dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt vorausgeht, werden weiter unten diskutiert. Als Erweiterung der

Reaktionsschemata A und B wird angenommen, daß der Wasserstoff zunächst molekular adsorbiert und das adsorbierte Wasserstoffmolekül dann dissoziiert. Die Oberfläche ist dabei weitgehend mit atomarem Wasserstoff bedeckt (vgl. Abschnitt 2.1.1):

$$H_{2,g} + * \rightleftharpoons H_{2,ad} \tag{3.7}$$

$$H_{2,ad} + * \rightleftharpoons 2\ H_{ad} \tag{3.8}$$

Für die Bedeckungsgrade Θ_i der Adsorptionsgleichgewichte (2.5), (2.15), (2.16) und (3.7), (3.8) für Kohlenmonoxid und Wasserstoff gilt dann:

$$\Theta_{CO} = K_{CO}\, p_{CO}\, \Theta_v \tag{3.9}$$

$$\Theta_C\, \Theta_O = K_1\, \Theta_{CO}\, \Theta_v = K_1\, K_{CO}\, p_{CO}\, \Theta_v^2 \tag{3.10}$$

$$\Theta_{H_2} = K_{H_2}\, p_{H_2}\, \Theta_v \tag{3.11}$$

$$\Theta_H = (K_2\, \Theta_{H_2}\, \Theta_v)^{0,5} = K_H\, p_{H_2}^{0,5}\, \Theta_v \tag{3.12}$$

Den folgenden Modellen 1 bis 9 und 10 bis 15 liegen dabei einige Vereinfachungen zugrunde: Wegen fehlender Produkthemmung (vgl. Abschnitt 5.2.3) kann davon ausgegangen werden, daß die Konzentration aller nach dem geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildeten Spezies sehr gering ist, da sie rasch zu Wasser und Methan weiterhydriert werden und desorbieren. Bei den Modellen 1 bis 9 wird keine Kohlenmonoxiddissoziation angenommen, so daß Reaktion (2.16) bzw. Gleichung (3.10) entfällt. Wegen der insgesamt schwachen Wasserstoffadsorption wird nur der Bedeckungsgrad der Wasserstofform, die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist, berücksichtigt. Die Bedeckungsgrade Θ_i als Funktion von p_{CO}, p_{H2} und K_1 werden aus den Gleichungen (3.9) bis (3.12) und den für

das jeweils gültige Modell angegebenen Gleichungen ermittelt, wobei für Wasserstoff entweder Θ_H oder Θ_{H2} gilt.

Modelle 1 bis 3

Die Hydrierung molekular adsorbierten Kohlenmonoxids ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.6), Mechanismus A, Abschnitt 2.1.4):

$$r_{CH_4} = k_1 \Theta_{CO} \Theta_H^x (\Theta_{H_2}) \qquad x = 1,2 \qquad (3.13)$$

a) mit molekular adsorbiertem Wasserstoff

$$CO_{ad} + H_{2,ad} \xrightarrow{RDS} CHOH_{ad} + * \qquad \text{oder}$$

$$CH_{y,ad} + OH_{z,ad} \qquad z + y = 2$$

b) mit einem oder zwei adsorbierten Wasserstoffatomen

$$CO_{ad} + x\ H_{ad} \xrightarrow{RDS} CHOH_{x-1,ad} + x * \qquad \text{oder}$$

$$CH_{y,ad} + OH_{z,ad} \qquad z + y = x$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff bedeckt:

$$1 = \Theta_v + \Theta_{CO} + \Theta_H (\Theta_{H_2}) \qquad (3.14)$$

Modelle 4 bis 6

Die Hydrierung eines adsorbierten CHO-Komplexes ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.7), Mechanismus A):

$$r_{CH_4} = k_1 \Theta_{CHO} \Theta_H^x (\Theta_{H_2}) \qquad x = 1,2 \qquad (3.15)$$

a) mit molekular adsorbiertem Wasserstoff

$$CO_{ad} + H_{2,ad} \underset{}{\overset{K_3}{\rightleftharpoons}} CHO_{ad} + H_{ad} \qquad (3.16)$$

$$CHO_{ad} + H_{2,ad} \xrightarrow{RDS} CH_2OH + * \qquad \text{oder}$$

$$CH_{y,ad} + OH_{z,ad} \qquad z = 0,1,2;\quad y + z = 3$$

Für den Bedeckungsgrad an CHO-Komplexen gilt gemäß Reaktion (3.16):

$$\Theta_{CHO} = \frac{K_3 \Theta_{CO} \Theta_{H_2}}{\Theta_H} \qquad (3.17)$$

b) mit einem oder zwei adsorbierten Wasserstoffatomen

$$CO_{ad} + H_{ad} \underset{}{\overset{K_4}{\rightleftharpoons}} CHO_{ad} + * \qquad (3.18)$$

$$CHO_{ad} + x\ H_{ad} \xrightarrow{RDS} CH_xOH_{ad} + x\ * \qquad \text{oder}$$

$$CH_{y,ad} + OH_{z,ad} \qquad z + y = x + 1;\quad z = 0,1,2$$

Für den Bedeckungsgrad an CHO-Komplexen gilt gemäß Reaktion (3.18):

$$\Theta_{CHO} = \frac{K_4 \Theta_{CO} \Theta_H}{\Theta_v} \qquad (3.19)$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Kohlenmonoxid, CHO-Komplexen und Wasserstoff bedeckt:

$$1 = \Theta_v + \Theta_{CO} + \Theta_{CHO} + \Theta_H\ (\Theta_{H_2}) \qquad (3.20)$$

Modelle 7 bis 9

Die Hydrierung eines adsorbierten CHOH-Komplexes ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.8), Mechanismus A):

$$r_{CH_4} = k_i \, \Theta_{CHOH} \, \Theta_H^x \, (\Theta_{H_2}) \qquad x = 1,2 \qquad (3.21)$$

a) mit molekular adsorbiertem Wasserstoff

$$CO_{ad} + H_{2,ad} \overset{K_5}{\rightleftharpoons} CHOH_{ad} + * \qquad (3.22)$$

$$CHOH_{ad} + H_{2,ad} \xrightarrow{RDS} CH_{y,ad} + OH_{z,ad} \qquad z + y = 4; \quad z = 0,1,2$$

Für den Bedeckungsgrad an CHOH-Komplexen gilt gemäß Reaktion (3.22):

$$\Theta_{CHOH} = \frac{K_5 \, \Theta_{CO} \, \Theta_{H_2}}{\Theta_v} \qquad (3.23)$$

b) mit einem oder zwei adsorbierten Wasserstoffatomen

$$CO_{ad} + 2\,H_{ad} \overset{K_6}{\rightleftharpoons} CHOH_{ad} + 2\,* \qquad (3.24)$$

$$CHOH_{ad} + x\,H_{ad} \xrightarrow{RDS} CH_2OH_{ad} + * \qquad x = 1$$

$$CH_{y,ad} + OH_{z,ad} \qquad z = 0,1,2; \quad y + z = 2 + x$$

Für den Bedeckungsgrad an CHOH-Komplexen gilt gemäß Reaktion (3.24):

$$\Theta_{CHOH} = \frac{K_6 \, \Theta_{CO} \, \Theta_H^2}{\Theta_v^2} \qquad (3.25)$$

Die Katalysatoroberflache ist mit Kohlenmonoxid, CHOH-Komplexen und Wasserstoff bedeckt:

$$1 = \Theta_v + \Theta_{CO} + \Theta_{CHOH} + \Theta_H \; (\Theta_{H_2}) \qquad (3.26)$$

Modelle 10 bis 12

Die Hydrierung von Oberflächenkohlenstoff ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.17), Mechanismus B). Die adsorbierten Sauerstoffatome reagieren zu OH-Spezies oder Wasser (Reaktionen (2.22), (2.23)):

$$r_{CH_4} = k_i \quad \Theta_C \; \Theta_H^x \; (\Theta_{H_2}) \qquad x = 1,2 \qquad (3.27)$$

$$r_{H_2O} = k_{H_2O} \; \Theta_O \; \Theta_H^x \; (\Theta_{H_2}) \qquad (3.28)$$

Unter Vernachlässigung der Bildung von Ethan und Kohlendioxid, worauf in Abschnitt 6.3 näher eingegangen wird, gilt aufgrund der Kohlen- und Sauerstoffbilanz (vgl. Anhang A 1) für alle Modellgleichungen:

$$r_{CH_4} = r_{H_2O} = -r_{CO} \qquad (3.29)$$

Die Bedeckungsgrade an Oberflächensauerstoff und -kohlenstoff sind dann wie folgt miteinander verknüpft:

$$\Theta_O = \frac{k_i}{k_{H_2O}} \; \Theta_C \qquad (3.30)$$

a) Reaktion des Oberflächenkohlenstoffs mit molekular adsorbiertem Wasserstoff

$$C_{ad} + H_{2,ad} \xrightarrow{RDS} CH_{2,ad} + 2\,*$$

$$O_{ad} + H_{2,ad} \longrightarrow H_2O_{ad} + *$$

b) Reaktion des Oberflächenkohlenstoffs mit einem oder zwei adsorbierten Wasserstoffatomen

$$C_{ad} + x\,H_{ad} \xrightarrow{RDS} CH_{x,ad} + x\,*$$

$$O_{ad} + x\,H_{ad} \longrightarrow OH_{x,ad} + x\,*$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen sowie Wasserstoff und Kohlenmonoxid bedeckt:

$$1 = \Theta_v + \Theta_C + \Theta_O + \Theta_H\,(\Theta_{H_2}) + \Theta_{CO} \qquad (3.31)$$

Modelle 13 bis 15

Die Hydrierung einer CH_x-Spezies mit einem adsorbierten Wasserstoffatom ist geschwindigkeitsbestimmend (Reaktion (2.17) oder (2.18)). Adsorbierte OH_y-Spezies werden mit einem adsorbierten Wasserstoffatom hydriert (Reaktion (2.22) oder (2.23)):

$$r_{CH_4} = k_i\ \Theta_{CH_x}\ \Theta_H \qquad x = 0,1 \qquad (3.32)$$

$$r_{H_2O} = k_{H_2O}\ \Theta_{OH_y}\ \Theta_H \qquad y = 0,1 \qquad (3.33)$$

Unter Berücksichtigung der Bilanzgleichung (3.29) sind die Bedeckungsgrade an OH_y- und CH_x-Spezies gemäß den Gleichungen (3.32) und (3.33) wie folgt miteinander verknüpft:

$$\Theta_{OH_y} = \frac{k_i}{k_{H_2O}} \Theta_{CH_x} \tag{3.34}$$

a) Es wird x = 0 und y = 1 angenommen:

$$\begin{aligned} C_{ad} + H_{ad} &\xrightarrow{RDS} CH_{ad} + * \\ O_{ad} + H_{ad} &\overset{K_7}{\rightleftharpoons} OH_{ad} + * \\ OH_{ad} + H_{ad} &\longrightarrow H_2O_g + 2\,* \end{aligned} \tag{3.35}$$

Für den Bedeckungsgrad an OH-Spezies gilt nach Reaktion (3.35):

$$\Theta_{OH} = \frac{K_7\ \Theta_O\ \Theta_H}{\Theta_v} \tag{3.36}$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Kohlenmonoxid, Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen sowie Hydroxyspezies bedeckt:

$$1 = \Theta_v + \Theta_O + \Theta_C + \Theta_{OH} + \Theta_H + \Theta_{CO} \tag{3.37}$$

b) Es wird x = 1 und y = 0 angenommen:

$$\begin{aligned} C_{ad} + H_{ad} &\overset{K_8}{\rightleftharpoons} CH_{ad} + * \\ CH_{ad} + H_{ad} &\xrightarrow{RDS} CH_{2,ad} + * \\ O_{ad} + H_{ad} &\longrightarrow OH_{ad} + * \end{aligned} \tag{3.38}$$

Für den Bedeckungsgrad an CH-Spezies gilt nach Reaktion (3.38):

$$\Theta_{CH} = \frac{K_8 \; \Theta_C \; \Theta_H}{\Theta_v} \qquad (3.39)$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Atomen bzw. Molekülen gemäß Gleichung (3.37), doch anstelle von OH- mit CH-Spezies bedeckt.

c) Es wird x = 1 und y = 1 angenommen:

$$CH_{ad} + H_{ad} \xrightarrow{RDS} CH_{2,ad} + *$$

$$OH_{ad} + H_{ad} \longrightarrow H_2O_g + 2\,*$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Atomen bzw. Molekülen gemäß Gleichung (3.37) und zusätzlich mit CH-Spezies bedeckt.

Bei den Modellen 10 bis 15 könnte auch die Wasserbildung gemäß den Gleichungen (3.28) und (3.33) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt sein. Es würde formal die gleiche Geschwindigkeitsgleichung resultieren. Adsorbierte Sauerstoffatome oder Hydroxyspezies sind jedoch wesentlich reaktiver als CH_x-Spezies, so daß der Katalysator nicht mit OH_y-Spezies bedeckt ist (vgl. Abschnitt 2.1.4). Gleichzeitig sind gemäß Gleichung (3.29) Methan- und Wasserbildungsgeschwindigkeit gleich groß, so daß die Geschwindigkeitskonstante der Wasserbildung k_{H2O} sehr viel größer als die der Methanbildung k_i sein muß. Die Schlußfolgerung lautet: Die Wasserbildung stellt nicht den langsamsten Reaktionsschritt dar.

Die vorgestellten 15 Modelle lassen sich nach Einsetzen der Bedeckungsgrade Θ_i in die Gleichungen (3.13), (3.15), (3.21),

(3.27) und (3.32) durch folgende allgemeine Modellgleichung beschreiben (i = 1 bis 15):

$$r_{CH_4} = \frac{k_i \; K_{Carbon} \; K_{Hydrogen} \; p_{CO}^{m} \; p_{H_2}^{n}}{(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_H \, p_{H_2}^{0,5} + K_{CO} \, p_{CO} + K_a \, p_{CO}^{0,5} \, p_{H_2}^{x} + K_b \, p_{CO}^{y} \, p_{H_2}^{z})^{l}} \qquad (3.40)$$

Die für den jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Schritt in Gleichung (3.40) einzusetzenden Parameter sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Die in Gleichung (3.40) resultierenden Konstanten K_H, K_a, K_b sind das Produkt mehrerer Konstanten K_1 bis K_8 und enthalten bei den Modellen 10 bis 15 die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der Methan- und Wasserbildung.

Abschließend sollen noch zwei kürzlich publizierte Modellgleichungen vorgestellt werden, die auf irreversibler Kohlenmonoxiddissoziation mit nachfolgender Hydrierung des gebildeten Kohlenstoffs aufgebaut sind.

Modell 16

Dieses Modell wurde von Gardner /84/ und Sughrue /112-114/ postuliert:

$$CO_{ad} + * \xrightarrow{k_{CO}} C_{ad} + O_{ad} \qquad (3.41)$$

$$C_{ad} + H_{ad} \xrightarrow{k_{CH}} CH_{ad} + * \qquad (3.42)$$

Für den Bedeckungsgrad von Oberflächenkohlenstoff erhält man aus den Reaktionen (3.41) und (3.42) unter Annahme von Quasistationarität:

Tabelle 5: Parameter der allgemeinen Modellgleichung (3.40) für verschiedene geschwindigkeitsbestimmende Schritte (RDS)

Modell	R D S	Abreaktion der O-/OH-Spezies	K_{Carbon}	$K_{Hydrogen}$	K_{CO}	K_{H_2}	K_H	K_a	x	K_b	y	z	m	n	l
1	$CO_{ad} + H_{2,ad}$	-	K_{CO}	K_{H_2}	+	+	-	-	0	-	0	0	1	1	2
2	$CO_{ad} + H_{ad}$	-	K_{CO}	K_H	+	-	+	-	0	-	0	0	1	0,5	2
3	$CO_{ad} + 2\ H_{ad}$	-	K_{CO}	K_H^2	+	-	+	-	0	-	0	0	1	1	3
4	$CHO_{ad} + H_{2,ad}$	-	K_{CHO}	K_{H_2}	+	+	-	-	0	K_{CHO}	1	0,5	1	1,5	2
5	$CHO_{ad} + H_{ad}$	-	K_{CHO}	K_H	+	-	+	-	0	K_{CHO}	1	0,5	1	1	2
6	$CHO_{ad} + 2\ H_{ad}$	-	K_{CHO}	K_H^2	+	-	+	-	0	K_{CHO}	1	0,5	1	1,5	3
7	$CHOH_{ad} + H_{2,ad}$	-	K_{CHOH}	K_{H_2}	+	+	-	-	0	K_{CHOH}	1	1	1	2	2
8	$CHOH_{ad} + H_{ad}$	-	K_{CHOH}	K_H	+	-	+	-	0	K_{CHOH}	1	1	1	1,5	2
9	$CHOH_{ad} + 2\ H_{ad}$	-	K_{CHOH}	K_H^2	+	-	+	-	0	K_{CHOH}	1	1	1	2	3
10	$C_{ad} + H_{2,ad}$	$O_{ad} + H_{2,ad}$	K_C	K_{H_2}	+	+	-	K_C	0	K_O	0,5	0	0,5	1	2
11	$C_{ad} + 2\ H_{ad}$	$O_{ad} + 2\ H_{ad}$	K_C	K_H^2	+	-	+	K_C	0	K_O	0,5	0	0,5	1	3
12	$C_{ad} + H_{ad}$	$O_{ad} + H_{ad}$	K_C	K_H	+	-	+	K_C	0	K_O	0,5	0	0,5	0,5	2
13	$C_{ad} + H_{ad}$	$OH_{ad} + H_{ad}$	K_C	K_H	+	-	+	$(K_C + K_{OH})$	0,25	K_O	0,5	-0,25	0,5	0,75	2
14	$CH_{ad} + H_{ad}$	$O_{ad} + H_{ad}$	K_{CH}	K_H	+	-	+	$(K_{CH} + K_O)$	0,25	K_C	0,5	-0,25	0,5	0,75	2
15	$CH_{ad} + H_{ad}$	$OH_{ad} + H_{ad}$	K_{CH}	K_H	+	-	+	$(K_O + K_C)$	0	$(K_{CH} + K_{OH})$	0,5	0,5	0,5	1	2

$$\Theta_C = \frac{k_{CO}\ \Theta_{CO}\ \Theta_v}{k_{CH}\ \Theta_H} \tag{3.43}$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen bedeckt. Die Bedeckung mit Sauerstoffatomen wird wegen ihrer hohen Reaktivität als vernachlässigbar angesehen:

$$1 = \Theta_v + \Theta_{CO} + \Theta_C + \Theta_H \tag{3.44}$$

Die Bedeckungsgrade Θ_i mit i = CO, H und Θ_v sind durch die Gleichungen (3.44),(3.9) und (3.12) gegeben. Für die Methanbildungsgeschwindigkeit erhält man:

$$r_{CH_4} = k_{CH}\ \Theta_C\ \Theta_H \tag{3.45}$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CO}\ K_{CO}\ p_{CO}}{(1+K_{CO}\ p_{CO}+K_H\ p_{H_2}^{0,5} + \frac{k_{CO}}{k_{CH}}\frac{K_{CO}}{K_H}\frac{p_{CO}}{p_{H_2}^{0,5}})^2} \tag{3.46}$$

Für $k_{CH} >> k_{CO}$ oder $p_{H2} >> p_{CO}$ wird die Kohlenmonoxiddissoziation -der letzte Term im Nenner geht gegen Null-, für $k_{CH} << k_{CO}$ oder $p_{H2} << p_{CO}$ die Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs -die Methanbildungsgeschwindigkeit wird proportional $k'_{CO}\ p_{H2}/p_{CO}$- geschwindigkeitsbestimmend.

Modell 17

Dieses Modell wurde von Harriott /155/ und Chu /154/ postuliert:

$$CO_{ad} + 2\ H_{ad}\ (H_{2,ad}) \xrightarrow{k_{CO}} C_{ad} + H_2O_g + 2\ *\ (*) \qquad (3.47)$$

$$C_{ad} + 2\ H_{ad}\ (H_{2,ad}) \xrightarrow{k_{CH_2}} CH_{2,ad} + 2\ *\ (*) \qquad (3.48)$$

Für den Bedeckungsgrad an Oberflächenkohlenstoff erhält man aus den Reaktionen (3.48) und (3.47) unter Annahme von Quasistationarität:

$$\Theta_C = \frac{k_{CO}}{k_{CH_2}}\ \Theta_{CO} \qquad (3.49)$$

Die Katalysatoroberfläche ist mit Kohlenmonoxid, Wasserstoff und Kohlenstoff bedeckt:

$$1 = \Theta_v + \Theta_{CO} + \Theta_C + \Theta_H\ (\Theta_{H_2}) \qquad (3.50)$$

Die Bedeckungsgrade Θ_i mit i = CO, H_2, H und Θ_v sind durch die Gleichungen (3.50),(3.9), (3.11) oder (3.12) gegeben. Für die Methanbildungsgeschwindigkeit ergibt sich dann:

$$r_{CH_4} = k_{CO}\ \Theta_C\ \Theta_H^2\ (\Theta_{H_2}) \qquad (3.51)$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CO}\ K_{CO}\ K_a\ p_{CO}\ p_{H_2}}{(1 + (K_a p_{H_2})^x + K_{CO}\ p_{CO}\ (1 + k_{CO}/k_{CH_2}))^y} \qquad (3.52)$$

$K_a = K_H^2$, y = 3, x = 0,5 für atomar adsorbierten Wasserstoff

$K_a = K_{H_2}$, y = 2, x = 1 für molekular adsorbierten Wasserstoff

Für $k_{CO} << k_{CH2}$ wird die wasserstoffinduzierte Kohlenmonoxiddissoziation und für $k_{CO} >> k_{CH2}$ die Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs geschwindigkeitsbestimmend.

Die Analyse der Modelle 1 bis 17 ergibt folgendes Bild: Modelle, bei denen Kohlenmonoxid molekular oder als CH_nO-Komplex am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt ist (Modelle 1 bis 9), weisen einen Kohlenmonoxidexponenten von m = 1 (Tabelle 5, Gleichung (3.40)) im Zähler der entsprechenden Modellgleichung auf. Der gleiche Exponent wird für die Modelle 16, 17 erhalten, bei denen Kohlenmonoxid irreversibel dissoziiert und der gebildete Oberflächenkohlenstoff hydriert wird. Modell 17 stimmt formal mit den Modellen 1 und 3 überein. Dieser Fall zeigt deutlich, daß eine postulierte Kinetik einen Mechanismus nicht eindeutig beweisen kann, da unter Umständen mehrere Mechanismusvorstellungen durch dasselbe Modell abgedeckt werden können.

Modelle, bei denen der Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff mit molekular adsorbiertem Kohlenmonoxid im Gleichgewicht steht und die Hydrierung von CH_x-Spezies geschwindigkeitsbestimmend ist (Modelle 10 bis 15), erzeugen einen Kohlenmonoxidexponenten von m = 0,5 (Tabelle 5, Gleichung (3.40)) im Zähler der entsprechenden Modellgleichung.

Die Wasserstoffexponenten im Zähler der Modellgleichungen variieren zwischen n = 0,5 und n = 2 (Tabelle 5, Gleichung (3.40)), je nachdem wieviel Wasserstoffatome (Vielfaches von 0,5) oder Wasserstoffmoleküle (Vielfaches von 1) bis zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt einschließlich reagieren und in welcher Form das Wasser gebildet wird (Modelle 13, 14; n = 0,75). Modelle, bei denen mehr als drei adsorbierte Spezies simultan miteinander reagieren, was statistisch gesehen sehr unwahrscheinlich ist, wurden nicht formuliert. Der Exponent des Nenners der Modellgleichungen beträgt mindestens l = 2 und höchstens l = 3, wenn zwei Wasserstoffatome am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind (Tabelle 5, Gleichung (3.40)).

Da die Modelle ein Maximum der Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidpartialdruck bei konstantem Wasserstoffpartialdruck und umgekehrt beschreiben können, wurden die Bereiche der Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücke so groß wie experimentell möglich gewählt, um im Bereich der Zu- und Abnahme der Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Partialdrücken Meßwerte zu erhalten. Nur dann ist eine auf statistischer Basis erfolgreiche Modelldiskriminierung gewährleistet.

3.2.2 Lineare und nichtlineare Regression

Die Parameter der in Abschnitt 3.2.1 vorgestellten Modellgleichungen, bei denen die Exponenten des Nenners sowie der Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücke vorgegeben sind, müssen durch Regression ermittelt werden. Man unterscheidet lineare und nichtlineare Regressionsverfahren. Zur quantitativen Beschreibung einer linearen Abhängigkeit der Zielgröße Y von den Einflußgrößen x_i

$$Y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 + a_3 x_3 + \ldots \qquad (3.53)$$

wird nach dem Gauß'schen Prinzip der kleinsten Abweichungsquadrate die Zielfunktion Z, die die Summe der Quadrate der Einzelabweichungen zwischen den Meßwerten Y_i und den berechneten Werten $\hat{Y}_i$ darstellt, minimiert:

$$Z = \sum_{i=1}^{n} (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \qquad (3.54)$$

Die Minimumbedingung besagt, daß die ersten partiellen Ableitungen der Zielfunktion Z nach den Parametern a_i Null sein müssen:

$$\frac{\partial Z\,(a_i)}{\partial a_i} = 0 \qquad (3.55)$$

Die Lösung des resultierenden Simultangleichungssystems liefert die Werte der Parameter a_i.

Wenn der Zusammenhang zwischen Zielgröße und Einflußgrößen nichtlinear ist, beispielsweise

$$Y = \frac{a_1 \; x_1}{1 + a_2 \; x_2 + a_3 \; x_3 + \ldots} \qquad (3.56)$$

so kann das Minimum der Zielfunktion Z, die wie im Fall der linearen Regression der Summe der Abweichungsquadrate entspricht, nur iterativ bestimmt werden. Schätzwerte für die Parameter a_i werden dabei durch Anwendung numerischer Rechenmethoden, die ableitungsfreien Verfahren wie z.B. die Simplexmethode und mit Ableitungen arbeitenden Verfahren wie z.B. die Gauß-Newton- oder Marquardtmethode umfassen, erhalten /157/. Diese Prozeduren können jedoch versagen: (a) Bei einer großen Parameterzahl können mehrere Minima für die Zielfunktion Z auftreten; (b) die Parameter können stark gekoppelt sein. Die erste Schwierigkeit kann durch gute Startwerte, z.B. aus einer -wenn möglich- multiplen linearen Regression und enge Parametergrenzen umgangen werden. Im zweiten Fall kann eine Entkopplung der Parameter, die meist nur teilweise gelingt, oder eine Parametertransformation hilfreich sein. Ferner kann die nichtlineare Regression durch Linearisierung des nichtlinearen Modells umgangen werden. Diese Transformation bewirkt jedoch eine Gewichtung der Meßwertkombination $Y = f(x_i)$ und damit auch des Meßfehlers, so daß die Parameter der linearen und nichtlinearen Regression nicht identisch sind.

Die Parameter der allgemeinen Modellgleichung (3.40) bei vorgegebenen Exponenten m, n, l wurden zunächst für die linear-transformierte Form

$$Y_i' = \left[\frac{p_{CO}^{m}\, p_{H_2}^{n}}{r_{CH_4}}\right]^{\frac{1}{l}} = \frac{1}{k'} + \frac{K_{H_2}}{k'}\, p_{H_2} + \frac{K_{CO}}{k'}\, p_{CO} + \ldots \quad (3.57)$$

$$k' = (k_i\, K_{Carbon}\, K_{Hydrogen})^{\frac{1}{l}}$$

durch multiple lineare Regression auf einem Texas Instruments Taschenrechner TI 59 bestimmt. Wegen der dabei durchgeführten Gewichtung der Meßwertkombination wurden diese Parameterwerte nur als Startwerte, die jedoch relativ zuverlässig waren, für die nichtlineare Regression verwendet, so daß die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachantworten bezüglich der Zielfunktion gering war. Für die nichtlineare Regression wurde ein am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum vorhandenes Programm benutzt, das nach einer modifizierten Gauß-Newton-Methode arbeitet /158/ und dessen Programmstruktur im Anhang A 6 erläutert ist. Das Produkt $k \cdot K_{Carbon} \cdot K_{Hydrogen}$ im Zähler der Modellgleichung (3.40) wurde dabei nicht zu einer Konstanten k' zusammengefaßt, da dann die vorgegebene Kopplung K_i (Zähler)$\longleftrightarrow$ K_i (Nenner) vollständig auf k' übertragen wurde und das Minimum der Zielfunktion schlechter aufzufinden war.

Nach der Ermittlung des besten Modells für die kinetische Beschreibung der Methanbildung -auf die Modelldiskriminierung wird im folgenden Abschnitt eingegangen- und Anpassung der Gleichung bei verschiedenen Temperaturen wurde eine Simultanparameterschätzung nicht nur in Abhängigkeit der Partialdrükke sondern auch der Temperaturen durchgeführt. Da die Konstanten K_i und k_i eine Temperaturabhängigkeit in Analogie zu Arrhenius zeigen und die Kopplung zwischen präexponentiellen Faktor k_i^o bzw. Haftkoeffizienten K_i^o und Aktivierungsenergie E_i bzw. Adsorptionswärme ΔH_i sehr stark ist, wurde folgende Parametertransformation durchgeführt /157/:

$$k_i^o \exp(-E_i/RT) = k_{o,i}^* \exp\left(-E_i^* \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right) \qquad (3.58)$$

$$K_i^o \exp(-\Delta H_i/RT) = K_{o,i}^* \exp\left(\Delta H_i^* \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o}\right)\right) \qquad (3.59)$$

$$E_i = E_i^* R \qquad k_i^o = k_{o,i}^* \exp(E_i^*/T_o) \qquad (3.60)$$

$$\Delta H_i = (-\Delta H_i^*) R \qquad K_i^o = K_{o,i}^* \exp(-\Delta H_i^*/T_o) \qquad (3.61)$$

Als Temperatur T_o wird am besten die mittlere Temperatur des Meßbereiches gewählt. Himmelblau /157/ hat gezeigt, daß diese Transformation eine wesentliche Verbesserung des Vertrauensbereiches für die Parameter k_i^o und E_i bewirkt.

3.2.3 Diskriminierung kinetischer Modelle

Die Parameterschätzung wurde für alle modellierten kinetischen Ansätze des durch Gleichung (3.40) dargestellten Typs durchgeführt, die dies ermöglichten. Für die Ermittlung des besten Modells können folgende Kriterien zugrunde gelegt werden:

a) Physikalische Begründung des Modells

b) Geringste Standardabweichung $s = \left[\frac{\sum_{i=1}^{n} (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{n - p}\right]^{0,5}$

n = Zahl der Meßwerte
p = Zahl der Modellparameter

c) Geringste Standardabweichung der Modellparameter

d) Geringste systematische Abweichungen in den Einzelabweichungen $(Y_i - \hat{Y}_i)$

Sind diese Punkte aufgrund statistischer Tests für mehrere Modelle gleichermaßen erfüllt, so wird das Modell mit den wenigsten Parametern und/oder der einfachsten mathematischen Form ausgewählt, sofern dies nicht den physikalischen bzw. chemischen Gegebenheiten (vgl. a) widerspricht.

Das (Die) Modell(e) mit der kleinsten Varianz s^2 kann (können) auf der Basis eines F-Tests ermittelt werden. Der F-Test überprüft, ob zwei Normalverteilungen gleiche Varianzen haben /159/:

Hypothese . $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$

Alternative $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$

1. Ein Signifikanzlevel α (5 % oder 1 %) wird gewählt.

2. Die Zahl c aus $P(V \leq c) = 1 - \alpha$ der F-Verteilung mit $(n_1 - P_1, n_2 - P_2)$ Freiheitsgraden (P = Parameterzahl) wird bestimmt.

3. Die Varianzen s_1^2 und s_2^2 für die Modellgleichungen 1 und 2 werden berechnet.

4. Der Quotient $v_o = s_1^2 / s_2^2$ wird berechnet. Ist $v_o \leq c$, so wird die Hypothese angenommen, für $v_o > c$ verworfen.

Der F-Test geht nur von der Varianz, d.h. letztlich der Summe der Quadrate der Einzelabweichungen zwischen gemessenen und berechneten Werten aus. Daher können bei Modellen, die den F-Test bestanden haben, noch verschieden starke Einzelabweichungen zwischen Meß- und Regressionswert existieren. Um zu überprüfen, ob die Unterschiede in den Einzelabweichungen zweier solcher Modelle signifikant sind, kann der symmetrische Williams-Kloot-Test angewendet werden /157/. Der Test wird durch Schätzung der Steigung λ mittels linearer Regression folgender Nullpunktsgraden ausgeführt:

$$(Y_i - 0{,}5\ (\hat{Y}_{i,1} + \hat{Y}_{i,2})) = \lambda\ (\hat{Y}_{i,2} - \hat{Y}_{i,1}) \qquad (3.62)$$

bzw.

$$\hat{W}_i = \lambda\ Z_i \qquad (3.63)$$

Der Test läßt sich folgendermaßen begründen: Gilt die Annahme, daß Modell 1 korrekt ist, d.h. $\hat{Y}_{i,1}$ eine sehr gute Näherung für Y_i, so erhält man aus (3.62): $\lambda = -0{,}5$. Verallgemeinert bedeutet das, ein signifikant negativer (positiver) Wert für λ zeigt an, daß die $\hat{Y}_{i,1}$-Regressionswerte die Meßdaten Y_i signifikant besser (schlechter) als die $\hat{Y}_{i,2}$-Regressionswerte beschreiben. Ist λ nicht signifikant von Null verschieden, sind beide Regressionsgleichungen gleichwertig.

Das Konfidenzintervall für λ läßt sich nach Himmelblau /157/ für die Nullpunktsgerade $\hat{W}_i = \lambda\ Z_i$ wie folgt berechnen:

1. Ein Signifikanzlevel α (5 % oder 1 %) wird gewählt.

2. Die Varianz für λ wird berechnet:

$$s^2_\lambda = \frac{s^2_W}{\sum_i Z_i^2} = \frac{1}{n-1}\ (\sum_i W_i^2 / \sum_i Z_i^2 - \lambda^2)$$

$$\lambda = \sum_i Z_i W_i / \sum_i Z_i^2$$

$$s^2_W = \frac{1}{n-i} \sum_i (W_i - \hat{W}_i)^2$$

3. Der Wert für t wird aus $F(t) = 1 - 0{,}5\,\alpha$ der t-Verteilung mit n-1 Freiheitsgraden bestimmt.

4. Das Konfidenzintervall für λ wird berechnet:

$$\lambda - t \cdot s_\lambda \leq \lambda \leq \lambda + t \cdot s_\lambda$$

4. VERSUCHSAUFBAU UND -DURCHFÜHRUNG

In diesem Kapitel wird der Versuchsaufbau zur Ermittlung der Methanisierungskinetik sowie die Vorgehensweise bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten erläutert. Ferner wird eine Fehlerabschätzung durchgeführt.

4.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau beinhaltet eine detaillierte Beschreibung der Versuchsanlage. Ferner wird auf den für die kinetischen Messungen verwendeten Reaktor sowie das Analysensystem näher eingegangen.

4.1.1 Beschreibung der schematischen Darstellung der Versuchsanlage

Die Versuchsapparatur besteht aus dem Gasdosierteil, dem Reaktor und der Analytik, wie das schematische Fließbild in Abbildung 1 zeigt. Die Reaktionsgase Kohlenmonoxid bzw. Kohlenmonoxid-/Stickstoffgemische und Wasserstoff sowie das Inertgas Stickstoff, durch dessen Zumischung ein konstanter Gesamtdruck von 20 oder 30 bar eingestellt werden konnte (Anzeigen PI1 und PI2), wurden über die Durchflußmesser F-1 bis F-3 in das System eingespeist. Die Durchflüsse wurden über die Feinregulierventile V-1 bis V-3 nach zuvor aufgenommenen Eichkurven eingeregelt. Kohlenmonoxid- und Wasserstoffstrom konnten über die Magnetventile M-1 und M-2 von einer Alarmanlage mit einem Detektor für brennbare Gase beim Auftreten von Lecks in der Apparatur abgesperrt werden. Die Reaktionsgase kamen nach der Durchmischung und Trocknung in einer mit Molsieb 5Å gefüllten Mischkammer (MK) im Reaktor zur Reaktion. Die Reaktionstemperatur (TIR1 bzw. TIR2) wurde mit einem Thermoelement (Vergleichsstelle $0^{\circ}C$) als entsprechende Spannung auf einem Digitalvoltmeter angezeigt und mit einem Schreiber registriert. Nach Verlassen des Reaktors wurden die Produktgase in einem mit Wasserkühlung betriebenen Kondensator (K) abgekühlt und

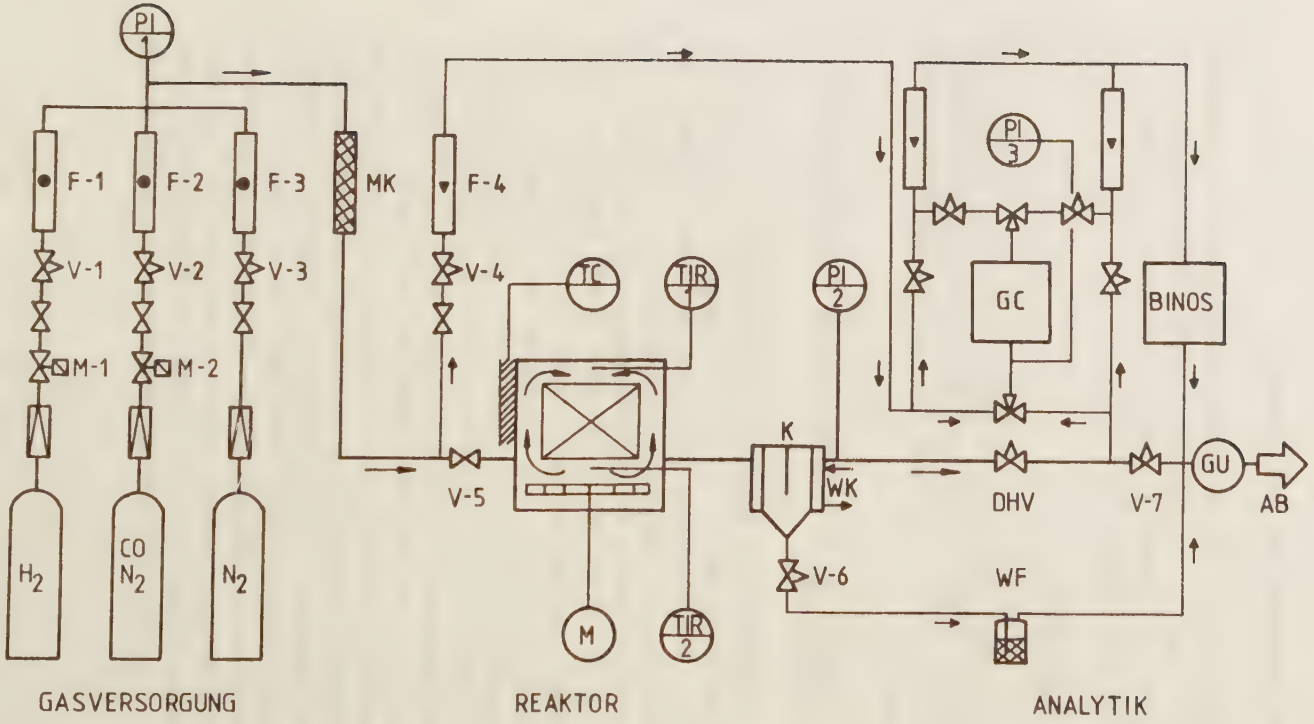


Abb. 1: Schematische Darstellung der Versuchsapparatur (Kurzbezeichnungen vgl. Text)

der gebildete Wasserdampf abgeschieden. Das Kondensat wurde von Zeit zu Zeit über das Ventil V-6 in eine Waschflasche (WF) abgelassen. Der Restwassergehalt lag nach Entspannen des Produktgases über das Druckhalteventil (DHV) unter 0,2 Vol% und störte in der Analytik nicht. Die Analytik konnte wahlweise mit Frischgas über das Ventil V-4 und den Durchflußmesser F-4 oder mit Produktgas durch teilweises Schliessen des Ventils V-7 beschickt werden. Die Analyse der Gase Stickstoff, Methan, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Ethan erfolgte diskontinuierlich mit einem Gaschromatographen (GC) und kontinuierlich für Kohlenmonoxid und Methan mit einem IR-Gasanalysator BINOS. Der Druck in der Probeschleife des GC wurde an der Druckanzeige PI3 abgelesen. Der Volumenstrom der vereinigten Produktgase (AB) wurde mit einer Gasuhr (GU) bestimmt. Nähere Angaben zu den verwendeten Gasen und Geräten sind im Anhang A 7 zusammengestellt.

4.1.2 Kreislaufreaktor nach Berty

Die kinetischen Messungen wurden in einem Kreislaufreaktor vom Typ Berty /156/ aus V4A-Stahl mit innerer Gasrückführung durchgeführt. Der Reaktor ist für Drücke $p_{tot} < 300$ bar und Temperaturen $T < 823$ K ausgelegt. Der Reaktor besteht aus zwei Hälften, die durch eine Metalldichtung und 8 Schrauben, die mit einem Drehmomentschlüssel und 230 Nm angezogen werden, zusammengehalten werden. Das Gas tritt in Höhe der Turbinenblätter ein, wird verwirbelt, nach außen gedrückt, tritt von oben in den Tubus (Durchmesser variierbar) des Reaktoreinsatzes ein und strömt durch die von einem Sieb gehaltene Katalysatorschüttung. Das Gas verläßt den Reaktor unterhalb der Turbinenblätter. Die Temperatur der Gasphase wird oberhalb des Tubus und direkt unterhalb der Katalysatorschüttung gemessen. Die Turbine wird über eine Magnetkupplung von einem Motor unterhalb des Reaktors angetrieben. Die maximale für Dauerbetrieb empfohlene Drehzahl beträgt 1500 rpm. Der Reaktor wird mit einer

Heizhaube, die drei Heizkreise (800 W oben und zweimal 1000 W) enthält, beheizt. Die Temperaturregelung erfolgt über ein Thermoelement in der Heizhaube, das gegen eine Vergleichsmeßstelle von 305 K mißt, durch einen Ein-Aus-Regler.

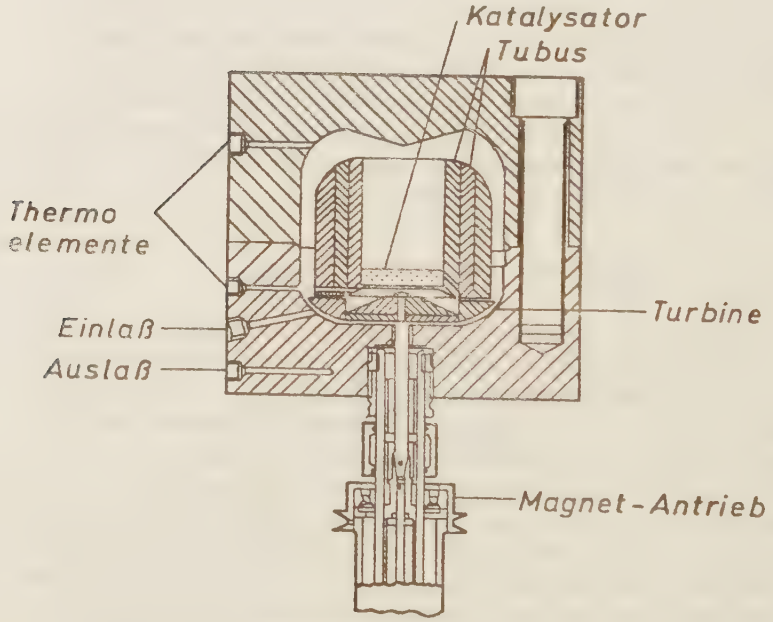


Abb. 2: Kreislaufreaktor nach Berty

4.1.3 Analytik

Die Aufgabe des Analysensystems bestand darin, die Konzentrationen der vom Wasserdampf befreiten (vgl. Abschnitt 4.1.1) Gase Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Stickstoff, Methan, Kohlendioxid, Ethan und eventuell höherer paraffinischer Kohlenwasserstoffe (vgl. Abschnitt 5.2.1) quantitativ zu erfassen. Dazu wurden die Gase diskontinuierlich auf einem Gaschromatographen (GC) mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD), der zwei Säulen enthielt, die mit Helium als Trägergas durchspült wurden, analysiert: (a) N_2, CH_4, CO auf Molsieb 13X mit Molsieb 5Å als Vorsäule und (b) CO_2, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} auf Porapak Q. Auf die direkte Analyse des Wasserstoffs wurde verzichtet, da wegen ähnlicher Wärmeleitfähigkeitswerte für Wasserstoff und das Trägergas Helium je nach Wasserstoffkonzentration negative und/oder positive WLD-Signale resultierten. Die GC-Betriebsbedingungen sind nachfolgend zusammengestellt:

Injektortemperaturen		110°C
Detektortemperatur		150°C
Brückenstrom WLD		275 mA
Säulen	a)	2 m - Porapak Q
	b)	0,2 m - Molsieb 5Å (Vorsäule)
		3 m - Molsieb 13X (100/120 mesh)
Gasdosierung		zwei Gasprobeneinlaßventile
Probeschleifenvolumen	a)	ca. 1,1 ml
	b)	ca. 0,7 ml
Trägergas		Helium, 30 ml/min - beide Säulen
Probeschleifendruck		1,3 bar - beide Säulen

Der Gaschromatograph wurde absolut geeicht: Die mit einem Hewlett & Packard-Integrator bestimmten Flächen des GC-Peaks i F_i mit i = N_2, CH_4, CO, CO_2 wurden dem Molenbruch der Komponente i x_i in der Gasphase zugeordnet. Dazu wurden verschiedene selbst hergestellte Zweikomponenten- und kommerzielle Mehrkomponentengasgemische mit Zertifikat eingesetzt. Es ergaben sich Eichkurven, für deren lineare Bereiche die Flächenkorrekturfaktoren $f_{E,i} = x_{E,i}/F_{E,i}$ (E = Eichung) ermittelt wurden. Für die Gase j = C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} wurden die Flächenkorrekturfaktoren $f_{E,j}$ aus den experimentell bestimmten $f_{E,i}$-Werten mit i = CO_2 als Bezugskomponente und aus von Kaiser /160/ angegebenen Korrekturfaktoren f^B, die auf Benzol bezogen sind, berechnet (M = Molmasse):

$$f_{E,j} = f_{E,CO_2} \frac{f_j^B}{f_{CO_2}^B} \frac{M_{CO_2}}{M_j} \qquad (4.1)$$

Es zeigte sich, daß die Verhältnisse der Flächenkorrekturfaktoren der Absoluteichung f_E zueinander bei konstanten GC-Bedingungen unverändert blieben. Daher wurden alle Flächenkorrekturfaktoren f_k auf den Flächenkorrekturfaktor f_{N2} einer 100 % Stickstoffeichung, die jeden Tag durchgeführt wurde, bezogen:

$$\frac{f_k}{f_{N_2}} = \frac{f_{E,k}}{f_{E,N_2}} = K_k \qquad (4.2)$$

k = i,j = N_2, CH_4, CO, CO_2, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}

Die Molenbrüche x_k im Frischgas- bzw. getrockneten Abgasstrom erhielt man dann aus $x_k = f_k F_k$ und für Wasserstoff aus $x_{H2} = 1 - \sum_k x_k$.

Die gaschromatographischen Analysenbedingungen sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Der Wert des Flächenkorrekturfaktors der täglichen 100 % Stickstoffeichung lag im Bereich von $0,72 \leq f_{N2} \cdot 10^5 \leq 0,75$ Vol% pro Integratorflächeneinheiten.

Tabelle 6: Gaschromatographische Analysenbedingungen

Gas	Linearer Bereich der Eichkurve in Vol%	Relative Flächenkorrekturfaktoren bezogen auf Stickstoff K_k	Ungefähre Retentionszeiten in s	Säulenbedingungen
CO_2	0 - 5	0,535	114	Porapak Q
C_2H_6	0 - 5	0,503	234	2 min isotherm 45°C, dann Temperaturprogramm 15°C/min bis 200°C
H_2O	-	-	390	
C_3H_8	0 - 5	0,388	450	
CH_3OH	-	-	528	
n-C_4H_{10}	0 - 5	0,302	618	
H_2	-	-	108	Molsieb 13X mit Vorsäule Molsieb 5Å Temperaturprogramm 4°C/min ab 55°C
O_2	-	-	174	
N_2	0 - 100	1,000	234	
CH_4	0 - 20	1,111	390	
CO	0 - 20	0,976	516	

Die kontinuierliche Gasanalyse wurde mit einem Zweikanal-IR-Gasanalysator BINOS mit Digitalanzeige durchgeführt. Auf dem ersten Kanal konnte Kohlenmonoxid im Bereich von 0 bis 0,4 Vol%,

auf dem zweiten Kanal Methan im Bereich von 0 bis 2,0 Vol% bestimmt werden. Das Gerät benötigte einen Mindestgasdurchsatz von 30 Nl/h. Das Gas, das in den Analysator eintrat, mußte frei von kondensierbaren Komponenten und Festkörperpartikeln sein, um eine Verschmutzung der Küvettenfenster zu vermeiden. Der Gasanalysator wurde in größeren Zeitabständen mit einem entsprechenden Eichgasgemisch nachgeeicht. Die Querempfindlichkeit von Methan und Kohlenmonoxid untereinander und gegen andere Gase, insbesondere Kohlendioxid und Wasserdampf war für die vorgegebenen Meßbereiche zu vernachlässigen.

Vergleicht man gaschromatographisch ermittelte Werte mit BINOS-Werten, so ergibt sich (x_i in Vol%):

$$x_{CO}^{BINOS} = 1{,}04\, x_{CO}^{GC} + 5{,}3 \cdot 10^{-3} \quad (0 - 0{,}4\ \%\ CO) \qquad (4.3)$$

$$x_{CH_4}^{BINOS} = 1{,}00\, x_{CH_4}^{GC} + 2{,}1 \cdot 10^{-2} \quad (0 - 2\ \%\ CH_4) \qquad (4.4)$$

Die relative systematische Abweichung zwischen BINOS und GC beträgt für $x_{CO} < 0{,}1$ Vol% und $x_{CH4} < 0{,}4$ Vol% mehr als 5 %. Das ist darauf zurückzuführen, daß in diesem Konzentrationsbereich die Integration sehr kleiner GC-Peaks ungenau wird. Daher wurden in diesem Bereich nur noch BINOS-Werte ausgewertet und ansonsten Mittelwerte GC/BINOS gebildet.

4.2 Durchführung der Messungen

Nachfolgend werden die Gesichtspunkte, die bei der Durchführung der experimentellen Arbeiten zu beachten waren, erörtert. Abschließend wird eine Abschätzung des Meßfehlers für die Reaktionsgeschwindigkeiten, die Partialdrücke und die Reaktionstemperatur vorgenommen.

4.2.1 Erläuterung der Vorgehensweise

Der Katalysator wurde zunächst gewogen und dann in den Katalysatoreinsatz des Bertyreaktors gegeben. Dabei war darauf zu achten, daß eine gleichmäßige Schütthöhe des Katalysators über dem Siebboden des Einsatzes vorlag. Die Schüttung wurde mit einem weiteren Sieb von oben abgedeckt. Nach Zusammenbau des Reaktors wurde die Versuchsanlage Druckproben mit Stickstoff und dann mit Wasserstoff bei 25 bar unterzogen. Als maximaler Druckverlust wurden 0,5 bar/h zugelassen. Anschliessend wurde die gewünschte Drehzahl für die Reaktorturbine eingestellt. Ferner wurde die Funktionstüchtigkeit der Alarmanlage, insbesondere das Schließen der Magnetventile für den Kohlenmonoxid- und Wasserstoffeingangsgasstrom überprüft.

Zur Reduktion des Katalysators wurde entsprechend der geforderten Raumgeschwindigkeit der Wasserstoffstrom bei 1 bar eingeregelt und das Temperaturprogramm abgewickelt (vgl. Abschnitt 5.1.1). Die Reduktion wurde ohne Unterbrechungen durchgeführt. Dann wurde das System auf 20 bar Stickstoff gebracht und auf die Temperatur abgekühlt, bei der der Katalysator eingefahren werden sollte.

Beim Anfahren der Anlage mit Synthesegas wurde die Gaszudosierfolge Stickstoff —→ Wasserstoff —→ Kohlenmonoxid (beim Abfahren umgekehrt) eingehalten, um eine Desaktivierung des Katalysators durch Kohlenmonoxid zu vermeiden. In Meßpausen wurde das System immer unter reinem Stickstoff gelassen. Nach einem Gasflaschenwechsel wurde die Apparatur (ohne Reaktor) über einen By-pass gespült (Abb. 1: V-5 geschlossen, Spülen über V-4/F-4), um eventuell eingedrungenen Sauerstoff zu entfernen.

Bei der Einfahrprozedur (vgl. Abschnitt 5.2.2) bestand die Schwierigkeit darin, die geforderten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücke im Reaktor konstant zu halten. Vor al-

lem in der ersten Stunde nach Reduktionsende mußten die Volumenströme häufig verändert werden, da die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit, d.h. zur Zeit t = 0 nicht genau bekannt war und der Katalysator gerade in dieser Phase stark an Aktivität verlor. Die Einfahrprozedur wurde nur bei Gasflaschenwechsel so kurz wie möglich unterbrochen.

Die Vorgehensweise bei den kinetischen Messungen läßt sich wie folgt beschreiben: Die gewünschte Temperatur wird eingeregelt. Ein Reaktandengemisch wird dem Reaktor zugeführt, dessen Zusammensetzung so beschaffen ist, daß im Reaktor ein Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnis von 10 : 1 nicht unterschritten wird (Blindmeßpunkt). Aus der ersten resultierenden Reduktionsgeschwindigkeit für Methan kann ein zweiter Wert in der Nähe der ersten Kohlenmonoxid-, Wasserstoffpartialdrücke abgeschätzt werden, wobei der Wasserstoffpartialdruck konstant gehalten wird, und die dafür erforderliche Eingangsgaszusammensetzung berechnet werden (vgl. Anhang A 1). Nach diesem Verfahren lassen sich dann die Methanbildungsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Kohlenmonoxidpartialdruck auf verschiedenen Wasserstoff- und Temperaturniveaus messen. Die Aktivität des Katalysators wurde durch wiederholtes Einstellen des Referenzpunktes (vgl. Abschnitt 5.2.2) überprüft. Pro Betriebspunkt wurde 1,5 bis 3 Stunden bis zum Erreichen des stationären Zustandes gewartet. Während der Zeit wurden die BINOS-Werte (sofern im Gerätemeßbereich) kontrolliert, Gaschromatogramme aufgenommen, Abgasvolumenströme gemessen, die Eingangsgasvolumenströme wiederholt überprüft und Reaktionsgeschwindigkeiten, Partialdrücke, Umsätze, Selektivitäten etc. berechnet. Temperatur und Gesamtdruck mußten nur in geringem Maße nachgeregelt werden. Von Zeit zu Zeit wurde das kondensierte Reaktionswasser aus dem Abscheider abgelassen.

Nach Beendigung eines Versuchsprogrammes wurde das System auf Raumtemperatur abgekühlt, der Katalysator unter Stickstoff entnommen und physikalisch chemischen Untersuchungen (BET,

Porenradienverteilung, Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption) zugeführt.

Der Wasserstand der Gasuhr, das Eis der Thermoelementvergleichsmeßstelle, die Trägergasströme und der WLD-Brückenstrom des Gaschromatographen, die Kühlwasserströme für die Antriebswelle des Reaktors und der Reaktionswasserabscheider wurden regelmäßig kontrolliert, ferner Tagestemperatur und -druck notiert. Der Gaschromatograph wurde mit Stickstoff geeicht (vgl. Analytik 4.1.3) und der BINOS auf 'Null' abgeglichen.

4.2.2 Fehlerbetrachtung

Die Standardabweichung einer Größe Z, die aus den Meßwerten a_i, b_i, c_i ... berechnet wird, läßt sich nach dem Gauß'schen Fehlerfortpflanzungsgesetz für eine große Zahl an Meßwerten wie folgt ermitteln /159/:

$$s_Z = \left[\left(\frac{\partial Z}{\partial a}\right)^2 s_a^2 + \left(\frac{\partial Z}{\partial b}\right)^2 s_b^2 + \ldots \right]^{0,5} \qquad (4.5)$$

Liegen keine Standardabweichungen vor, so kann statt s_a, s_b, ... auch Δa, Δb, ..., d.h. die mittlere Abweichung eingesetzt werden. Den relativen Fehler erhält man, indem man s_Z bzw. ΔZ auf die Größe Z bezieht.

Bei der Methanisierung interessiert der Meßfehler der Reaktionsgeschwindigkeit $r_i = f(x_i, \dot{V}, m)$, der Partialdrücke $p_i = f(x_i, p_{tot})$ (vgl. Anhang A 1) und der Reaktionstemperatur. Der relative Fehler für den Trockenabgasstrom $\dot{V}$ kann mit 5 %, für den Gesamtdruck p_{tot} mit 1 % veranschlagt und für die Katalysatormasse m vernachlässigt werden. Der relative Fehler für den Molenbruch x_i aus der GC-Analyse ergibt sich aus den Fehlern für den Flächenkorrekturfaktor f_k $\pm$ 5 %

(Gleichung (4.2)) und für die Integratorflächeneinheiten F_k $\pm$ 5 % nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz zu 7 %. Für kleine Konzentrationen wurden den Molenbrüchen an Methan und Kohlenmonoxid IR-spektroskopische Werte des BINOS-Gasanalysators zugrunde gelegt (vgl. Abschnitt 4.1.3), so daß der Fehler für den Molenbruch x_i mit 7 % unverändert blieb. Bei den Gasen Wasserstoff, Stickstoff, Kohlendioxid, Ethan und vor allem bei höheren Paraffinen stieg der relative Fehler in diesem Konzentrationsbereich wegen sehr kleiner Integratorflächeneinheiten auf über 7 % an. Der relative Fehler für die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' und Partialdrücke beträgt dann, wenn man die Trocken-Feuchtgasumrechnung vernachlässigt und berücksichtigt, daß die Kohlenmonoxidverbrauchsgeschwindigkeit aus einer Molenbruchdifferenz ermittelt wird (vgl. Anhang A 1):

p_i $\pm$ 7 % für CH_4, H_2O, CO

p_i $\pm$ 7 % oder mehr für N_2, H_2, CO_2, C_2H_6, höhere Paraffine

r_i' $\pm$ 8,5 % für CH_4, H_2O

r_i' $\pm$ 8,5 % oder mehr für CO, CO_2, C_2H_6, höhere Paraffine

Die unter der Aktivität zur Zeit t gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_i' wurden wegen Desaktivierung des Katalysators auf ein Bezugsaktivitätsniveau korrigiert, worauf in Abschnitt 5.2.2 näher eingegangen wird. Für den relativen Fehler der korrigierten Reaktionsgeschwindigkeit r_i erhält man dann aus der Fehlerfortpflanzung:

r_i $\pm$ 15 % für CH_4, H_2O

r_i $\pm$ 15 % oder mehr für CO, CO_2, C_2H_6, höhere Paraffine

Der Fehler bei der Messung der Reaktionstemperatur ist mit $\pm$ 1 K im Temperaturbereich von 453 bis 557 K zu veranschlagen.

5. EXPERIMENTELLE BEDINGUNGEN UND ERGEBNISSE

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die experimentellen Bedingungen erläutert. Sie beinhalten Informationen über den verwendeten Katalysator, das durchgeführte Meßprogramm sowie das Verhalten des Kreislaufreaktors unter Synthesebedingungen. Im zweiten Teil werden die experimentellen Ergebnisse zur katalytischen Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserstoff vorgestellt.

5.1 Experimentelle Bedingungen

Nachfolgend werden das Reduktionsverfahren und die physikalisch chemischen Daten des eingesetzten Katalysators, ferner die Partialdruck-, Kohlenmonoxidumsatz- und Temperaturbereiche angegeben. Abschließend werden die katalytische Aktivität der Reaktorwände und das ideale Rührkesselverhalten des eingesetzten Kreislaufreaktors behandelt.

5.1.1 Katalysator

Für alle Messungen wurde ein kommerzieller Nickelträgerkatalysator (18 Ma-% Ni/Al_2O_3) der Firma Ruhrchemie AG Oberhausen (Typenbezeichnung RCH 18/10) eingesetzt. Der Kontakt wird industriell zur Entfernung von Restkohlenmonoxid aus Ammoniaksynthesegas eingesetzt. Die für den Katalysator ermittelten physikalischen und physikalisch chemischen Daten sind in Tabelle 7 zusammengestellt. Die Berechnungsmethode des für die Abschätzung von Stoff- und Wärmetransporteinflüssen im Katalysatorkorn benötigten effektiven Diffusionskoeffizienten wird im Anhang A 4 erläutert. Nach Angaben des Katalysatorherstellers kann von einer gleichmäßigen Nickelverteilung im Pellet ausgegangen werden.

Tabelle 7: Physikalische und physikalisch chemische Daten des Methanisierungskatalysators RCH 18/10

Geometrie		Zylinder	
		unreduziert	reduziert
Durchmesser	mm	6,1	6,0
Höhe	mm	5,1	5,0
scheinbare Dichte ρ_K	kg m^{-3}	$1,67 \cdot 10^3$	$1,33 \cdot 10^3$
BET-Oberfläche (insgesamt)	$m^2\ g^{-1}$	-	169
Hg-Porosimetrie-Oberfläche (5-7500 nm)	$m^2\ g^{-1}$	-	59
Porenvolumen BET (1,5-50 nm)	$mm^3\ g^{-1}$	-	195
Hg-Porosimetrie (5-7500 nm)	$mm^3\ g^{-1}$	-	343
mittlerer Mesoporenradius (1,5-50 nm, BET)	nm	-	4,1
mittlerer Makroporenradius (50-7500 nm, Hg-Porosimetrie)	nm	-	1414
Strukturfaktoren zur Ermittlung der effektiven Diffusionskoeffizienten (Tran Vinh /161/)			
a) K_o für Knudsendiffusion	m	-	$0,26 \cdot 10^{-8}$
b) Verhältnis Volumenporosität zu Tortuositätsfaktor ε_V/τ für Gasphasendiffusion	-	-	0,086 ($\pm$ 0,025)
Chemisorptionsaktive Nickeloberfläche			
CO-Adsorption (296 K, 1,5 CO pro Ni-atom)	$m^2\ g^{-1}$	-	13,7
H_2-Adsorption (296 K, 1 H pro Ni-atom)	$m^2\ g^{-1}$	-	14,4
Effektive Wärmeleitfähigkeit des Katalysatorkorns λ_e (Soomro /162/)	J/m s K	0,3	-

Vom Katalysatorhersteller wird folgendes Reduktionsverfahren angegeben:

a) Aufheizen des Katalysators mit Prozeßgas (Wasserstoff-/Stickstoffgemisch mit geringen Kohlenmonoxidanteilen) in 3 bis 4 h auf 290°C bei einer Raumgeschwindigkeit von 1800 Nl/h l Katalysator

b) 1 h bei 290°C
1 h 290 bis 300°C
2 h 300 bis 310°C
2 h 310 bis 320°C
2 h 320 bis 330°C
2 h 330 bis 340°C
2 h 340 bis 350°C
10 h bei 350°C

c) Temperaturrücknahme auf 320°C

Da sich die Temperaturprogrammierung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen nur mit nicht vertretbarem Aufwand hätte verwirklichen lassen und nach Angaben des Katalysatorherstellers anstelle von Prozeßgas auch reiner Wasserstoff gewählt werden könnte, wurde die Reduktion bei 1 bar Wasserstoff Gesamtdruck und einer Raumgeschwindigkeit von 2000 Nl/h l Katalysator nach folgendem vereinfachten Standardverfahren durchgeführt:

Aufheizen in 5 h auf 290°C
2 h bei 290°C
Aufheizen in 2 h von 290 auf 350°C
17 h bei 350°C

Die Gesamtreduktionszeit beträgt somit 26 h.

Die Reduktion wurde durch gaschromatographische Analyse der gasförmigen Reaktionsprodukte verfolgt. Neben dem gebildeten Reduktionswasser gab der Kontakt bis 290°C Kohlendioxid ab und produzierte ab 290°C Methan bei abnehmender Kohlendioxidkonzentration. Gegen Reduktionsende konnte kein Methan und Kohlendioxid, Wasser nur noch in kleinen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die gefundenen Produkte Kohlendioxid und Methan bilden sich durch Zerfall von im Katalysator vorliegenden Carbonaten und Hydrierung von Polyethylen bzw. Graphit, die als Bindemittel für die Pelletisierung dem unreduzierten Katalysator beigemengt wurden.

5.1.2 Durchgeführte Messungen

Es wurden drei Katalysatorchargen -Charge II (Originalpellet), Chargen III und IV (zerkleinerter Katalysator, Siebfraktion 1,0 bis 1,4 mm)- eingesetzt und nach dem im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Standardverfahren reduziert. Die Unter-/Obergrenzen der Meßbereiche unter Synthesegas bei einer Turbinendrehzahl von 1400 rpm und mit Stickstoff als Inertgas sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Charge II und III dienten Voruntersuchungen, Charge IV wurde für kinetische Messungen eingesetzt. Bei allen drei Chargen wurde der Einfluß des Stofftransports Gasphase - Katalysatorkorn durch Variation der Turbinendrehzahl untersucht. Bei Charge II und III wurde der Produkteinfluß auf die Reaktion durch Variation des Kohlenmonoxidumsatzes für konstanten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck überprüft. Das Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnis wurde bei allen Messungen nie kleiner als 10 : 1 eingestellt, um eine Desaktivierung des Katalysators zu verhindern.

Für den untersuchten Kohlenmonoxidpartialdruck-, Wasserstoffpartialdruck- und Temperaturbereich wurde ein Kohlenmonoxidgleichgewichtsumsatz von > 99,9 % errechnet, so daß die Methanisierung selbst bei Kohlenmonoxidumsätzen bis zu 99 % (Tabelle 8) als irreversibel betrachtet werden kann.

Tabelle 8: Experimentelle Bedingungen der durchgeführten Versuche

Charge	p_{CO} / bar	p_{H_2} / bar	U_{CO} / %	$\dot{V}$ / Nl/h	p_{tot} / bar	T / K
II						
(Originalpellet)	0,020-0,4	3-13	58-99	43-447	20	557
III	0,003-0,5	3-15	7-99	49-227	20	485
(Zerkleinerter Katalysator)	0,030-0,8	4-10	64-99	26-225	20	553
IV	0,008-0,3	10	2-35	52-260	20	453
(Zerkleinerter Katalysator)	0,001-0,3	9-15	2-94	101-179	20	463
	0,002-0,4	10	4-95	95-130	20	473
	0,001-0,6	1-18	3-99	53-241	20	485
	0,001-0,6	1-15	6-93	85-269	20	496
	0,003-0,5	11-25	5-94	156-223	30	496
	0,001-0,4	4-12	39-97	111-227	20	557

Weitere Parameter, die während eines Meßprogrammes konstant blieben, sind in Tabelle 9 zusammengefaßt. Die Partikelform des zerkleinerten Katalysators wurde als zylinderförmig angenommen.

Tabelle 9: Versuchsprogrammspezifische Parameter

Parameter		Originalpellet (unreduziert)	Siebfraktion 1,0-1,4 mm (unreduziert)
m	g	10	7
ρ_B	kg m^{-3}	$0{,}99 \cdot 10^3$	$0{,}99 \cdot 10^3$
$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_B}{\rho_K}$	-	0,41	0,41
$\bar{d}_p$	mm	5,7	1,2
d_p	mm	7	1,4
a	m^2/m^3	620	3000
L_S	mm	4,9	3,5
L	mm	0,95	0,2
D_T	mm	51	51
Turbinen-drehzahl	rpm	1400	1400

5.1.3 Verhalten des Reaktors

Zunächst wird eine Abschätzung des systematischen Fehlers gegeben, den alle gemessenen Methankonzentrationen aufgrund von Methan, das durch die Reaktorwände gebildet wird, enthalten. Ferner wird überprüft, ob für den Bereich der gewählten experimentellen Bedingungen der Kreislaufreaktor als ideal durchmischter Rührkessel betrachtet werden kann.

5.1.3.1 Leerraumversuche

Die katalytische Aktivität des V4A-Stahls des Kreislaufreaktors wurde durch Versuche ohne Katalysator getestet (Tabelle 10). Die gebildeten Molenströme an Methan $\dot{n}_{CH_4}$ dieser Leerraumversuche wurden für 586 K gemessen. Zum Vergleich wurden die von 1 g Katalysator produzierten Methanmolenströme berechnet, die aus den weiter unten evaluierten Geschwindigkeitsansätzen, und zwar für das Originalpellet (Charge II) aus dem Potenzansatz (vgl. Abschnitt 6.2, Tabelle 15) bei 557 K und für den zerkleinerten Kontakt (Charge IV) nach Modell 11 (vgl. Abschnitt 6.3, Tabelle 19) für T = 586 K erhalten wurden. Der zerkleinerte Katalysator wurde hierbei im desaktivierten Zustand nach 600 h betrachtet, so daß die nach Modell 11 berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten mit dem Faktor 0,35 (vgl. Abschnitt 5.2.2, Gleichung (5.4)) zu multiplizieren waren. Der Gesamtdruck des Systems betrug in allen Fällen 20 bar.

Tabelle 10: Systematischer Fehler durch Wandreaktion bei 1 g Katalysator

		T = 586 K Leerraumversuch	T = 557 K Charge II		T = 586 K Charge IV	
p_{CO}	p_{H_2}	$\dot{n}_{CH_4} \cdot 10^3$	$\dot{n}_{CH_4} \cdot 10^3$	F	$\dot{n}_{CH_4} \cdot 10^3$	F
bar	bar	mol/h	mol/h	%	mol/h	%
0,03	19,9	0,58	11,1	5,5	56,7	1,0
0,10	13,5	0,74	23,4	3,3	62,8	1,2
0,11	18,5	0,91	27,4	3,4	70,0	1,3
0,49	10,3	1,21	67,1	1,8	48,9	2,5

Die Ergebnisse in Tabelle 10 zeigen, daß der durch Wandreaktion hervorgerufene systematische Fehler

$$F = \frac{\dot{n}^{Bl}_{CH_4}}{\dot{n}_{CH_4} - \dot{n}^{Bl}_{CH_4}} \qquad (5.1)$$

bei 1 g Katalysator und in viel stärkerem Maße natürlich bei der gewählten Einwaage von 7 oder 10 g zu vernachlässigen ist.

5.1.3.2 Ideales Rührkesselverhalten

Messungen mit dem Originalpellet (Charge II) und zerkleinertem Katalysator (Charge III) für konstanten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck im Reaktor bei variablem Kohlenmonoxidumsatz und somit auch variabler Methanausbeute A_{CH4} lieferten folgende Ergebnisse: Trägt man die Methanausbeute als Funktion des Quotienten aus der Katalysatormasse m und dem Kohlenmonoxidmolenstrom des Frischgases $\dot{n}^{o}_{CO}$ auf, so werden Nullpunktsgeraden erhalten (Abb. 3,4; Tabelle 11). Die Steigung dieser Geraden entspricht der Methanbildungsgeschwindigkeit, d.h. die Rührkesselbilanzgleichung (Anhang A 1) ist erfüllt, so daß der Kreislaufreaktor als ideal durchmischt angesehen werden kann. Die maximalen Gasdurchsätze $\dot{V}$ betrugen bei diesen Vorversuchen 447 Nl/h für das Originalpellet und 294 Nl/h für den zerkleinerten Katalysator (Tabelle 11), wobei der letzte Wert auch dem Maximalwert der kinetischen Messungen mit dem zerkleinerten Katalysator der Charge IV entsprach. Mit einem mittleren, geschätzten Wert für die Strömungsgeschwindigkeit u_B durch die Katalysatorschüttung des Kreislaufreaktors (vgl. Anhang A 3 und A 8.1) von 1,2 m/s für das Originalpellet und 0,6 m/s für den zerkleinerten Katalysator im Temperaturbereich von 453 bis 557 K erhält man bei einem Gesamtdruck von 20 bar, einer Temperatur von 557 K und einer Reaktortubusfläche (vgl. Abschnitt 4.1.2) F_T von 0,002 m^2 das

Tabelle 11: Ideales Rührkesselverhalten - Produktabhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit; p_{tot} = 20 bar, T = 557 K (Charge II, Originalpellet), T = 485 K (Charge III, zerkleinerter Katalysator)

Charge/ Vers.Nr.	t	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	A_{CH_4}	$\dot{m}/\dot{n}^o_{CO}$	$\dot{V}$	$S^{KW}_{CH_4}$
	h	bar	bar	bar	mol/g h	%	g h/mol	Nl/h	%
II/13		0,20	4,6	1,80	28,8	88,6	31	64,5	99,5
II/14		0,20	4,5	0,28	26,5	57,3	22	430	99,4
II/22		0,37	12,7	0,56	57,9	60,0	10	447	99,4
II/19		0,37	12,6	3,50	59,7	88,9	15	63	99,3
III/66	250,5+)	0,10	9,5	0,10	3,7	45,4	123	132,5	92,8
III/68	255,5	0,10	9,4	0,04	3,8	28,2	74	294	93,3
III/69	260	0,10	9,3	0,24	2,9	64,0	221	41,5	92,4
III/70	263,5	0,11	9,5	0,08	3,2	40,5	127	132	93,3
III/71	267	0,10	9,6	0,08	3,7	47,0	127	129,5	-
III/72	269,5	0,10	9,4	0,16	3,3	57,8	175	71,5	93,4
III/73	272	0,11	9,6	0,08	3,2	41,1	128	272	95,1

+) Die Aktivität kann für diesen kurzen Zeitraum (250-272 h) als konstant angesehen werden.

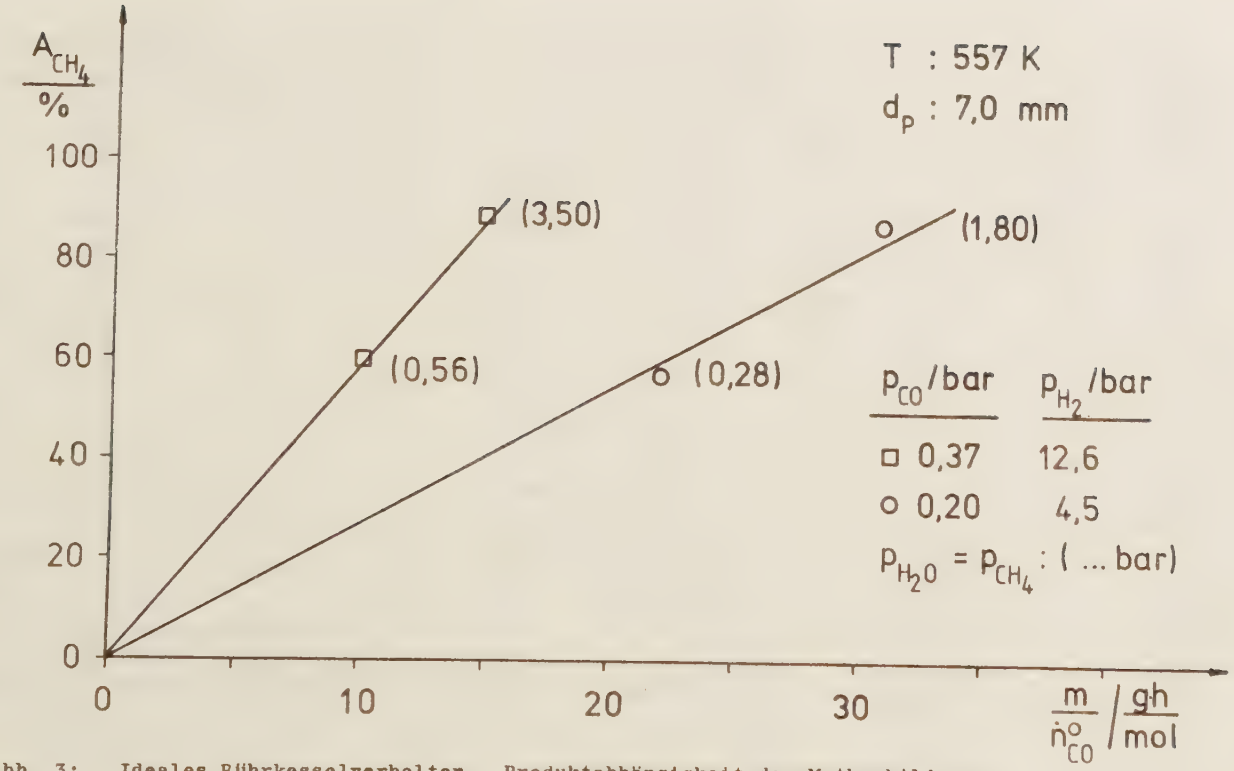


Abb. 3: Ideales Rührkesselverhalten - Produktabhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit (Originalpellet, vgl. Tabelle 11)

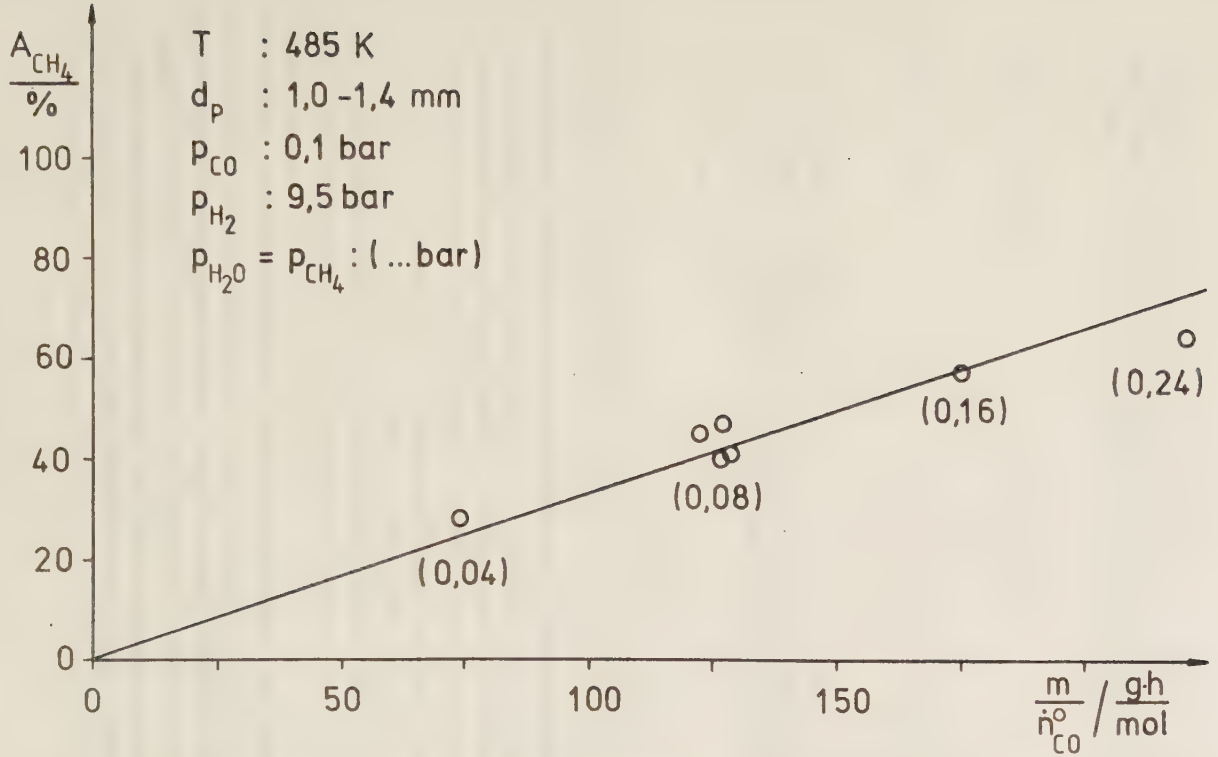


Abb. 4: Ideales Rührkesselverhalten - Produktabhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit (Charge III, zerkleinerter Katalysator, vgl. Tabelle 11)

kleinste eingestellte Kreislaufverhältnis R, das als Verhältnis von rückgeführtem zu durchgesetztem Gas definiert ist:

$$R = \frac{\dot{V}^r}{\dot{V}} = \frac{F_T \; u_B \; p_{tot} \; T_N}{\dot{V} \; p_N \; T} \qquad (5.2)$$

Originalpellet : $R \geq 189$

Zerkleinerter Katalysator: $R \geq 144$

Die berechneten Werte liegen weit über dem von Berty /156/ als Mindestkreislaufverhältnis angegebenen Wert von 20, der für eine ideale Durchmischung des Reaktors erforderlich ist.

5.2 Experimentelle Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden die experimentellen Ergebnisse vorgestellt. Sie beinhalten das Produktspektrum der Methanisierung, die Aktivität des Katalysators in Abhängigkeit von der Synthesezeit, die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeiten r_i mit i = CH_4, C_2H_6, CO_2 von den Partialdrücken und der Temperatur sowie das Selektivitätsverhalten des eingesetzten Katalysators.

5.2.1 Identifizierte Produkte - Kohlenstoffbilanz

Die Gasphase und die im Abscheider gesammelte flüssige Phase wurden gaschromatographisch auf gebildete Produkte untersucht. Mit der im allgemeinen verwendeten GC-Analytik konnten Methan, Kohlendioxid, Ethan, Propan, n-Butan und Wasser identifiziert werden. Bei einer GC-Produktanalyse mit einem FID auf einer Squalansäule (isotherm 55°C) wurden zusätzlich n-Pentan in der Gasphase, sowie Methanol, Formaldehyd (?), Ethanol und Propanol in der flüssigen Phase gefunden.

Die Hauptprodukte der Synthese waren Methan und Wasser. In geringen Mengen traten Ethan und Kohlendioxid, die übrigen identifizierten Produkte bei allen experimentellen Bedingungen in Spuren auf.

Die Kohlenstoffbilanz

$$\frac{\dot{V} \sum_i x_i \nu_i}{\dot{V}^o x^o_{CO}} \stackrel{!}{=} 1 \qquad (5.3)$$

$i = CO, CH_4, CO_2, C_2H_6$, höhere Paraffine

war mit nicht umgesetztem Kohlenmonoxid, den Produkten Methan, Ethan und Kohlendioxid mit $\pm$ 5 % bezogen auf eingesetztes Kohlenmonoxid gut erfüllt.

5.2.2 Aktivität des eingesetzten Katalysators in Abhängigkeit von der Synthesezeit

Die kinetischen Messungen am Originalpellet wurden auf einem innerhalb der Meßgenauigkeit konstantem Aktivitätsniveau durchgeführt (vgl. Referenzpunkt Charge II, Anhang A 8.2).

Der zerkleinerte Katalysator (Charge III und IV) desaktivierte dagegen unter Synthesebedingungen stark (Abb. 5). Zur Aktivitätskontrolle wurde die Methanbildungsgeschwindigkeit unter Referenzbedingungen r^R_t in kürzeren Zeitabständen ermittelt (Tabelle 12).

Katalysatorcharge III zeigte ein anderes Aktivitätsverhalten als Charge IV, da bei Charge III mit kinetischen Messungen begonnen wurde, ohne den Katalysator -wie im Falle von Charge IV- über 230 h kontinuierlich unter Referenzbedingungen einzufahren (Abb. 5). Die Einfahrprozedur bei Charge IV sollte die Frage klären, ob der Katalysator ein annähernd konstan-

tes Aktivitätsniveau erreicht, was jedoch nicht der Fall war (Abb. 5).

Tabelle 12: Referenzbedingungen

Charge	$\bar{T}$ / K	p_{tot} / bar	$\bar{\dot{V}}$ / Nl/h	$\bar{p}_{CO}$ / bar	$\bar{p}_{H_2}$ / bar
II	557	20	60,5	0,079	5,8
III	485	20	137	0,1	9,6
IV	485	20	85,5	0,2	9,6

Um die kinetischen Daten des zerkleinerten Kontaktes unter gleicher Katalysatoraktivität betrachten zu können, wurden die zur Zeit t gemessenen Bildungsgeschwindigkeiten r'_i über die Methanbildungsgeschwindigkeit unter Referenzbedingungen r^R_t zur Zeit t und auf dem Bezugsaktivitätsniveau r^R_o zur Zeit t_o korrigiert:

$$r_i = \frac{r^R_o}{r^R_t} \; r'_i \qquad (5.4)$$

$i = CH_4, C_2H_6$

Der Versuch, die Aktivitätskurven durch Polynome zu beschreiben, führte zu keinem befriedigenden Ergebnis. Daher wurde eine abschnittweise Regression durchgeführt:

Charge III

Synthesebeginn

t_{oo} = 0 h $\qquad r^R_{oo}$ nicht gemessen

Bezugsaktivitätsniveau

t_o = 100 h $\qquad r^R_o = 4{,}06 \cdot 10^{-3}$

$100 \leq t \leq 237$ h $\qquad r^R_t = 4{,}26 \cdot 10^{-3} - 1{,}95 \cdot 10^{-6}\ t$

$237 \leq t \leq 343$ h $\qquad r^R_t = 7{,}23 \cdot 10^{-3} - 1{,}45 \cdot 10^{-5}\ t$

Charge IV

Synthesebeginn

t_{oo} = 0 h $\qquad r^R_{oo} = 4{,}00 \cdot 10^{-3}$

Bezugsaktivitätsniveau - Ende der kontinuierlichen Einfahrprozedur

t_o = 227,5 h $\qquad r^R_o = 1{,}40 \cdot 10^{-3}$

$227{,}5 \leq t \leq 371$ h $\qquad r^R_t = 1{,}40 \cdot 10^{-3}$

$371 \leq t \leq 496{,}5$ h $\qquad r^R_t = 3{,}50 \cdot 10^{-3} - 5{,}66 \cdot 10^{-6}\ t$

$471 \leq t \leq 511$ h $\qquad r^R_t = 0{,}74 \cdot 10^{-3}$

$511 \leq t \leq 522$ h $\qquad r^R_t = 7{,}71 \cdot 10^{-3} - 1{,}36 \cdot 10^{-5}\ t$

$522 \leq t \leq 600$ h $\qquad r^R_t = 1{,}24 \cdot 10^{-3} - 1{,}24 \cdot 10^{-6}\ t$

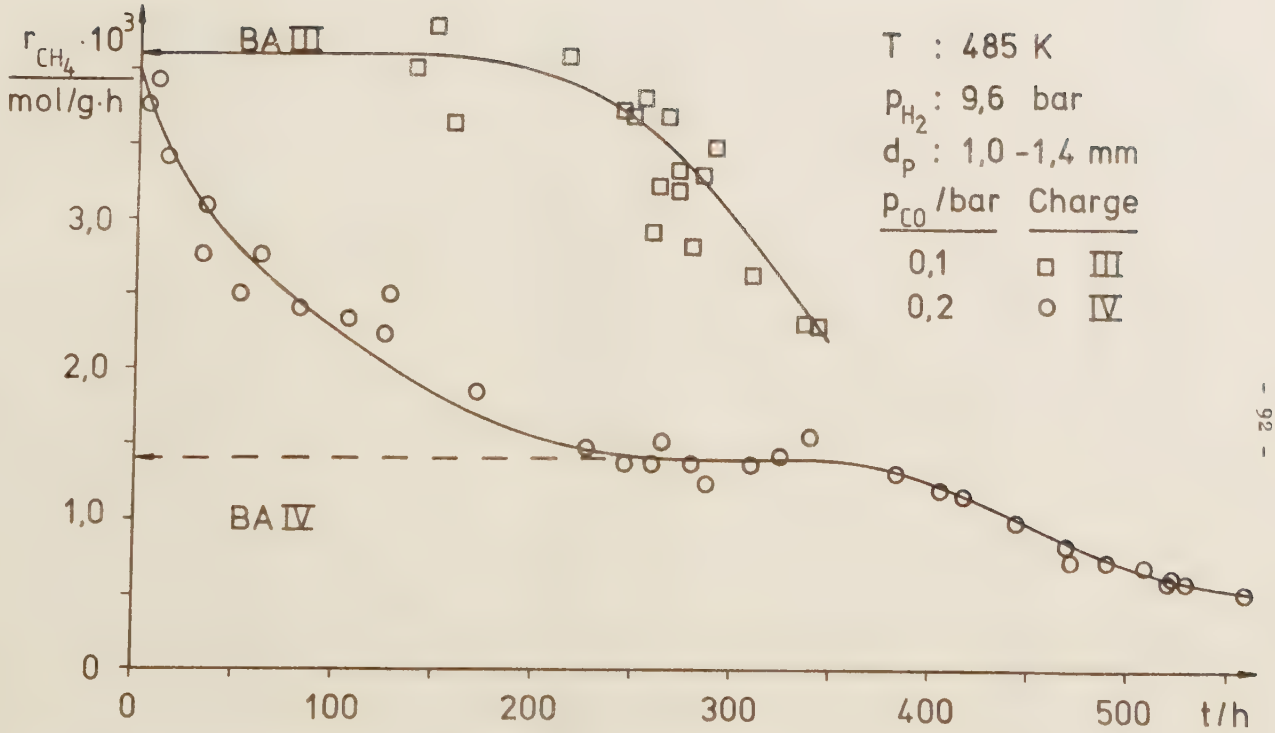


Abb. 5: Aktivitätsverhalten des zerkleinerten Katalysators (BA = Bezugsaktivitätsniveau)

5.2.3 Abhängigkeit der Methan-, Ethan- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeiten von den Partialdrücken an Kohlenmonoxid, Wasserstoff, Methan und Wasserdampf sowie von der Temperatur

Die Methanbildung ist abhängig vom Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck. Für das Originalpellet nimmt die Methanbildungsgeschwindigkeit proportional mit dem Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck zu (Abb. 6). Für den zerkleinerten Kontakt läuft die Methanbildungsgeschwindigkeit bei kleinen Kohlenmonoxidpartialdrücken für konstanten Wasserstoffpartialdruck durch ein Maximum (Abb. 7-11). Das Maximum verschiebt sich mit steigender Temperatur oder mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck zu höheren Kohlenmonoxidpartialdrükken. Die Methanbildungsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, wobei das Maximum im Kohlenmonoxidpartialdruck bei konstantem Wasserstoffpartialdruck abflacht (Abb. 9-11).

Eine Beeinflussung der Methanbildungsgeschwindigkeit durch die Produktpartialdrücke an Wasserdampf bzw. Methan wurde für das Originalpellet und den zerkleinerten Katalysator nicht gefunden. Die Methanausbeute wurde in Abhängigkeit von der modifizierten Verweilzeit $m/\dot{n}^{o}_{CO}$ bei konstantem Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck im Reaktor für das Originalpellet und den zerkleinerten Katalysator variiert, was verschiedenen Wasserdampf- bzw. Methanpartialdrücken im Reaktor entsprach. Der Zusammenhang zwischen Ausbeute und modifizierter Verweilzeit erwies sich als linear (Abb. 3,4). Das bedeutet, daß die Methanbildung unter den gegebenen experimentellen Bedingungen, d.h. hohen Wasserstoff-/Wasserdampfverhältnissen, durch Wasserdampf oder Methan nicht gehemmt wird, da die Steigung der resultierenden Geraden gemäß der Rührkesselbilanz (vgl. Anhang A 1) einer konstanten Methanbildungsgeschwindigkeit entspricht.

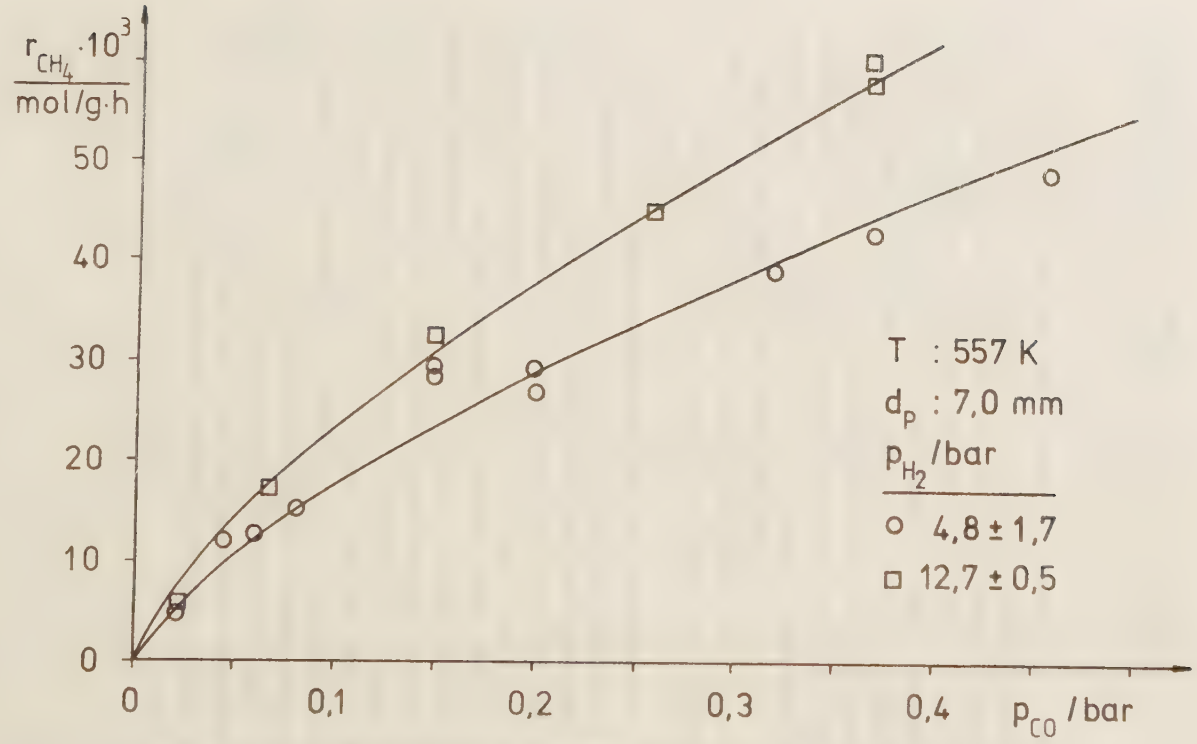


Abb. 6: Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Vergleich Experiment - Rechnung Potenzansatz Originalpellet, Tabelle 15)

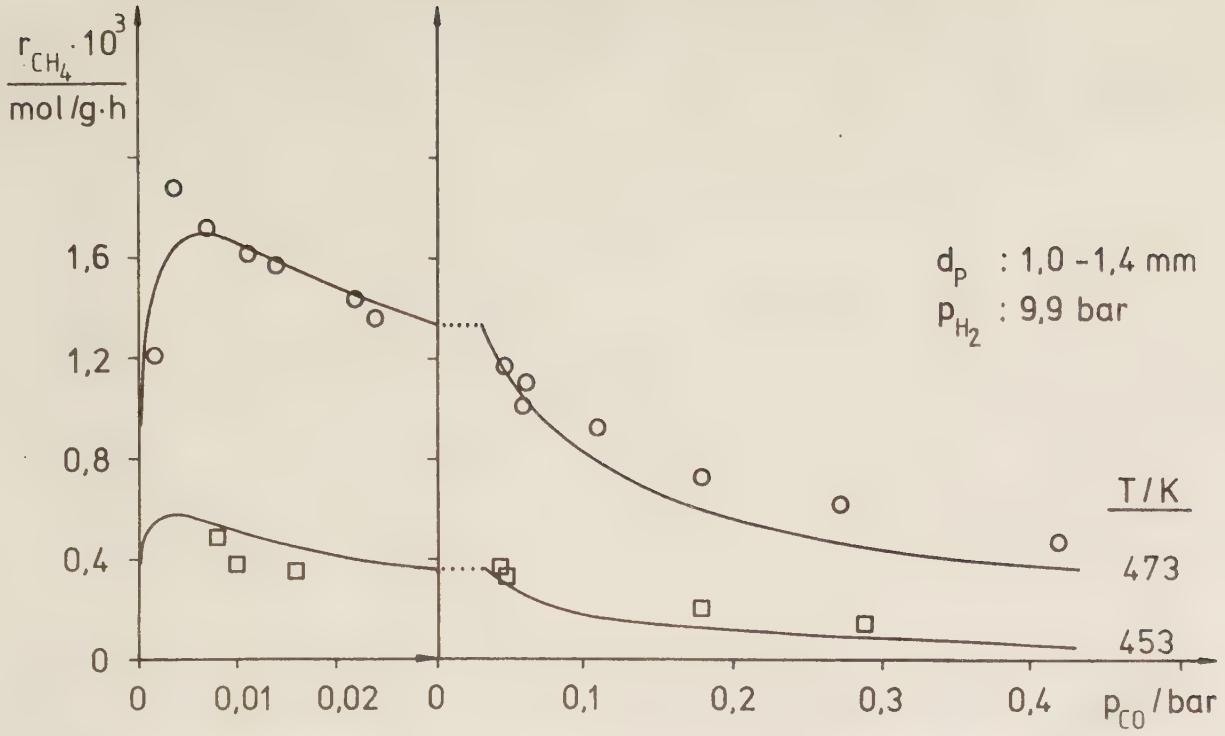


Abb. 7: Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck
(Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 11)

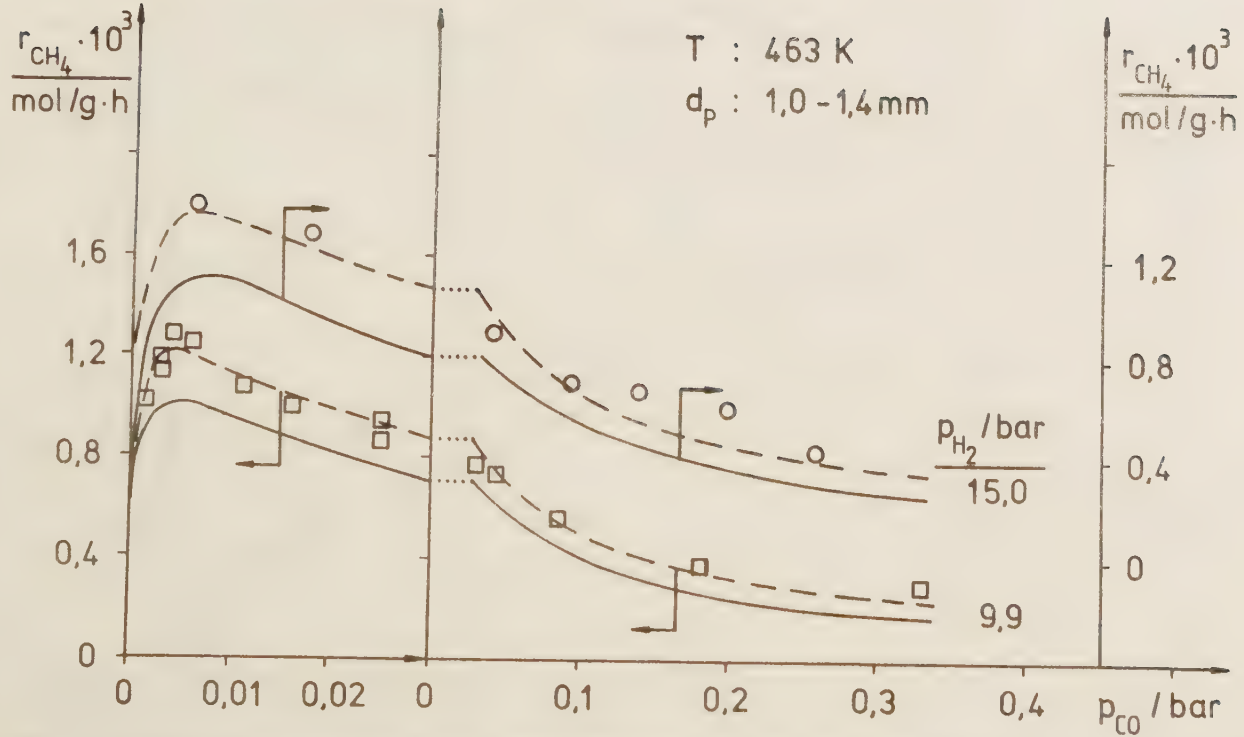


Abb. 8: Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck
(—— Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 11)
(--- Vergleich Experiment - Rechnung Anpassung für 463 K, Modell 11)

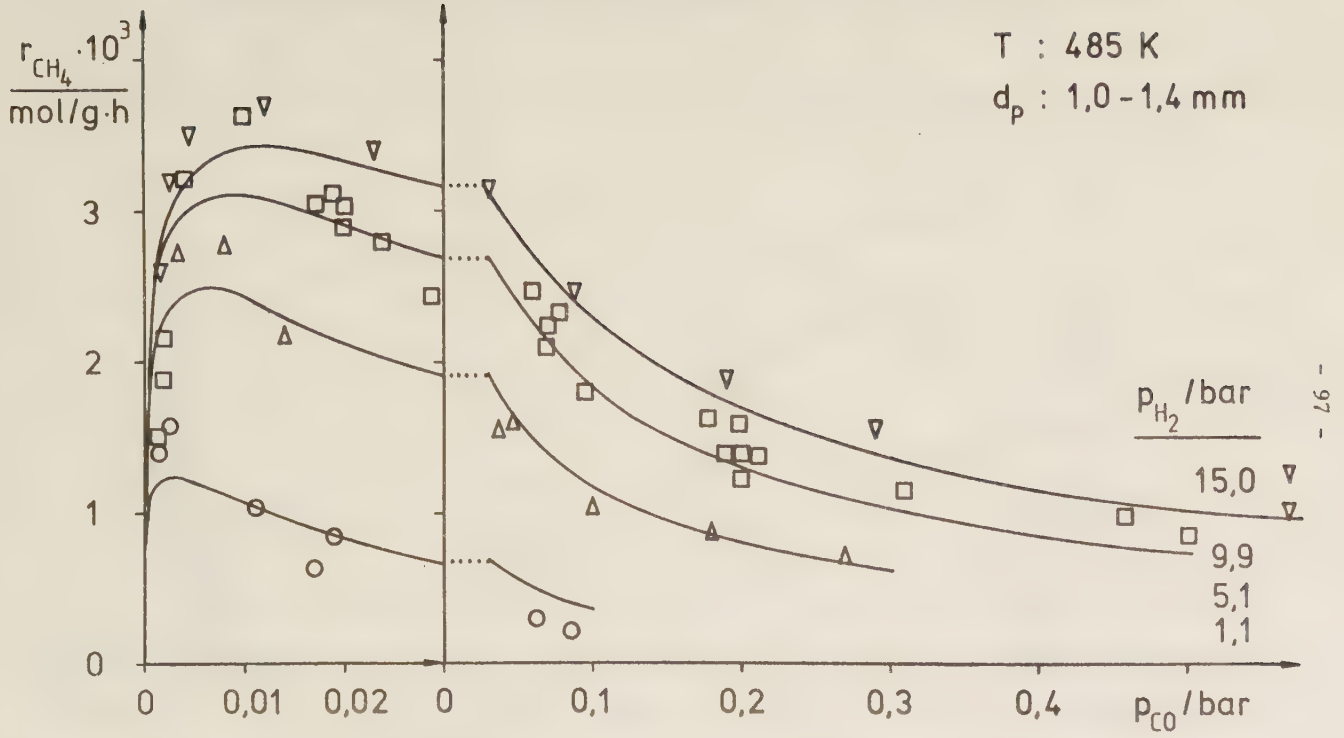


Abb. 9: Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck
(Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 11)

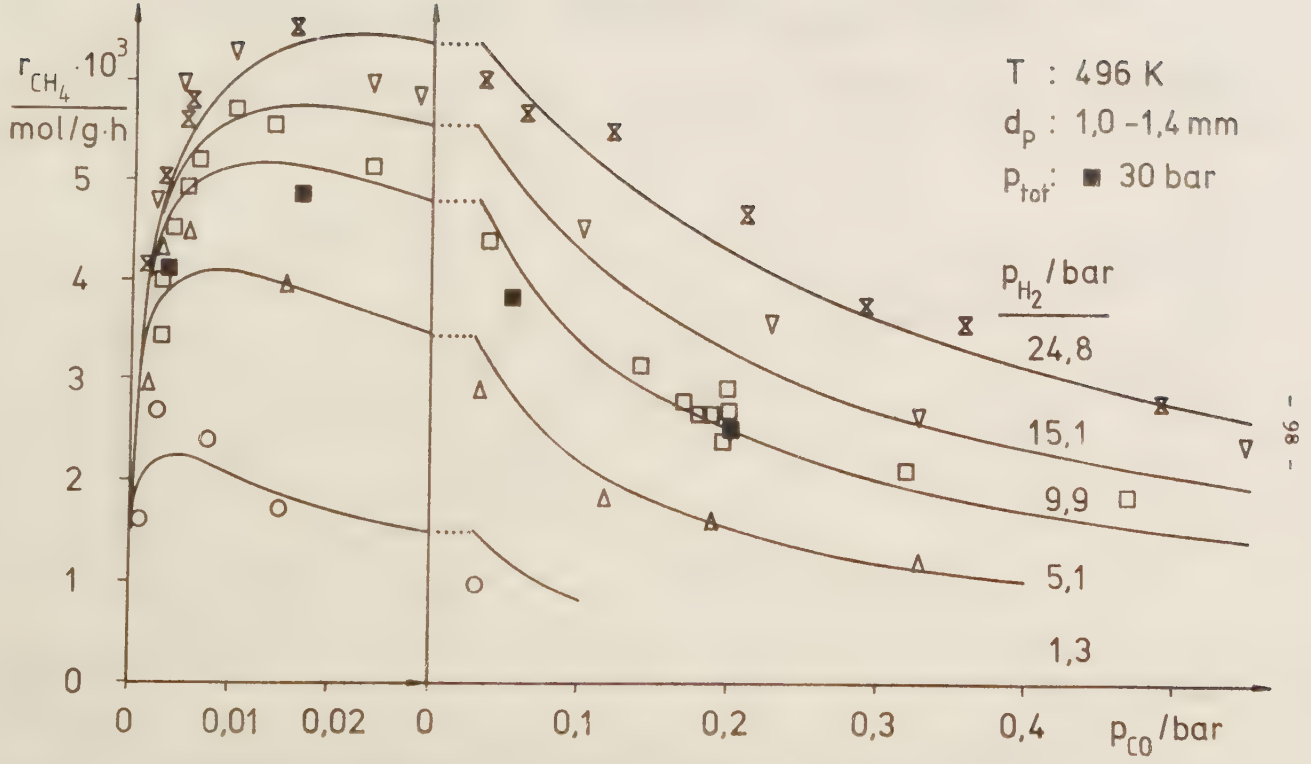


Abb. 10: Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck
(Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 11)

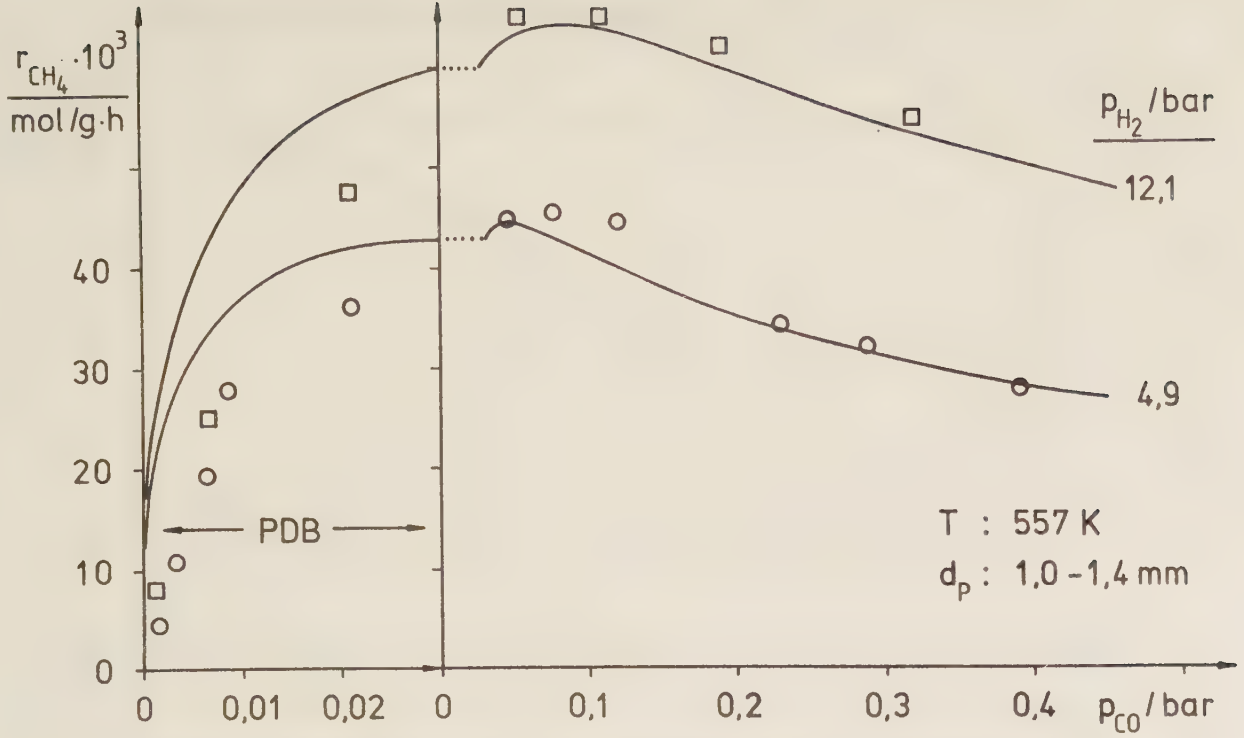


Abb. 11: Methanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 11) (PDB = Porendiffusionsbereich, vgl. Abschnitt 6.1.2)

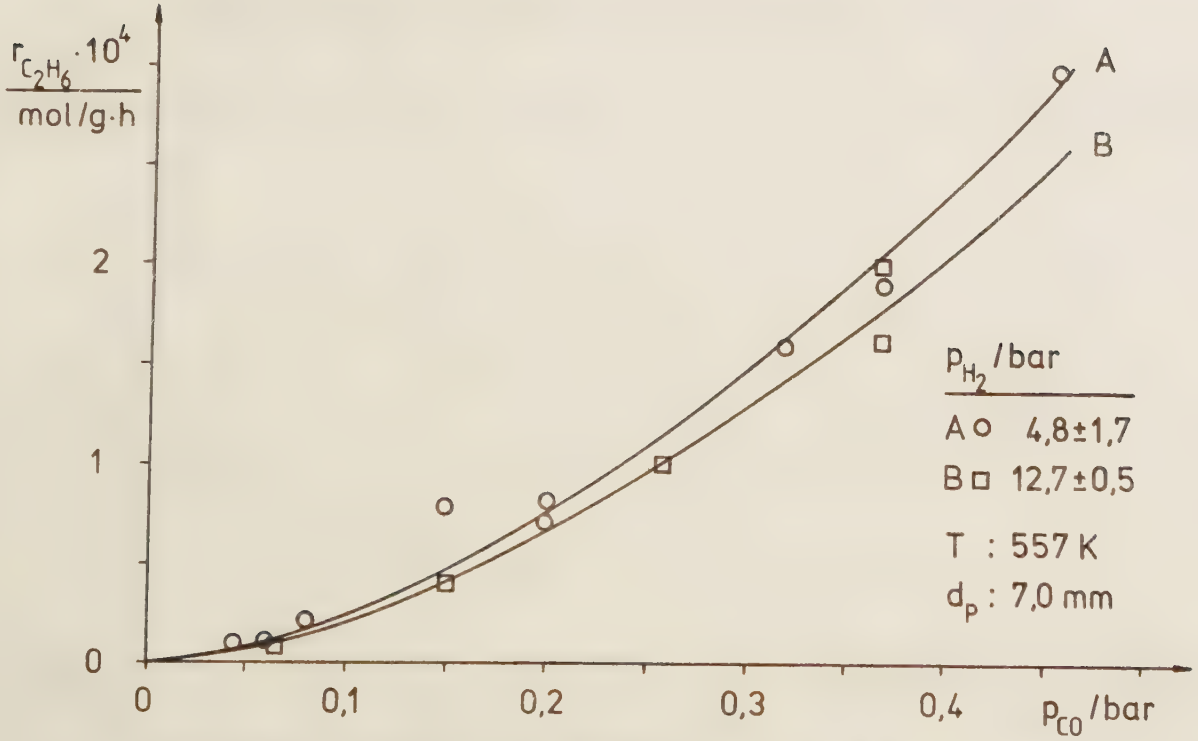


Abb. 12: Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Vergleich Experiment - Rechnung Potenzansatz Originalpellet, Tabelle 15)

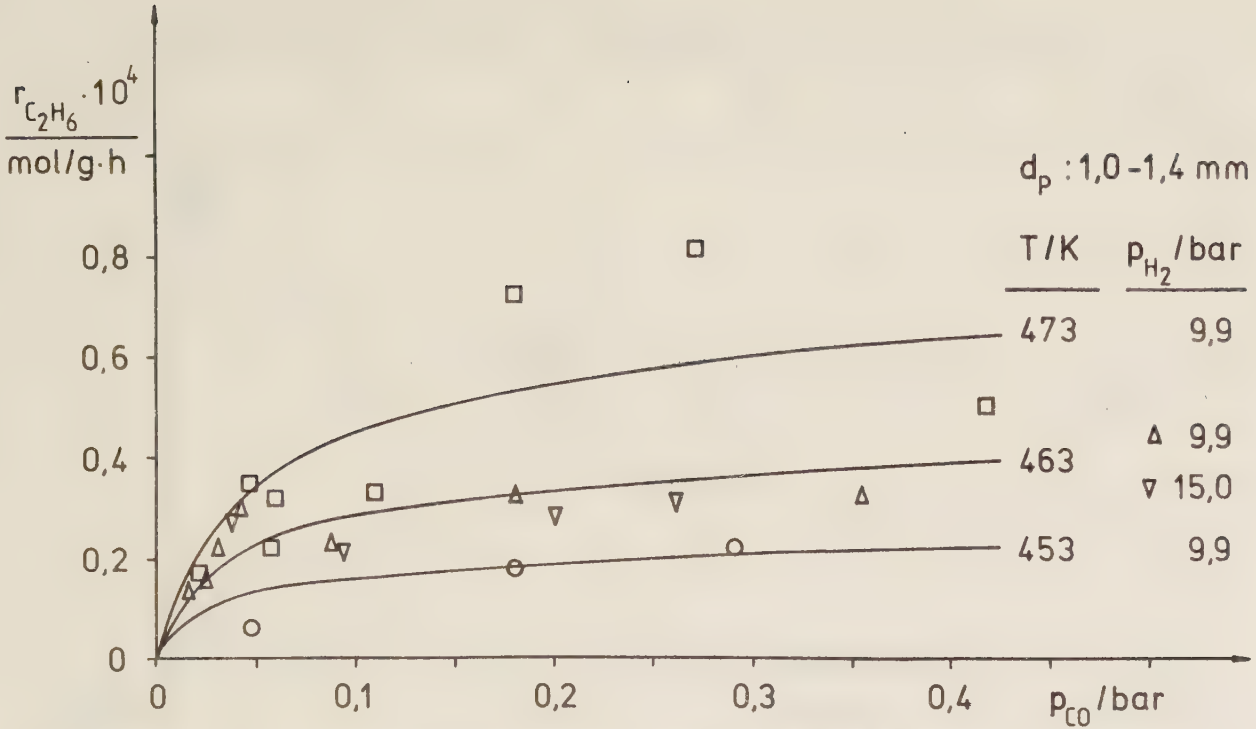


Abb. 13: Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 2b)

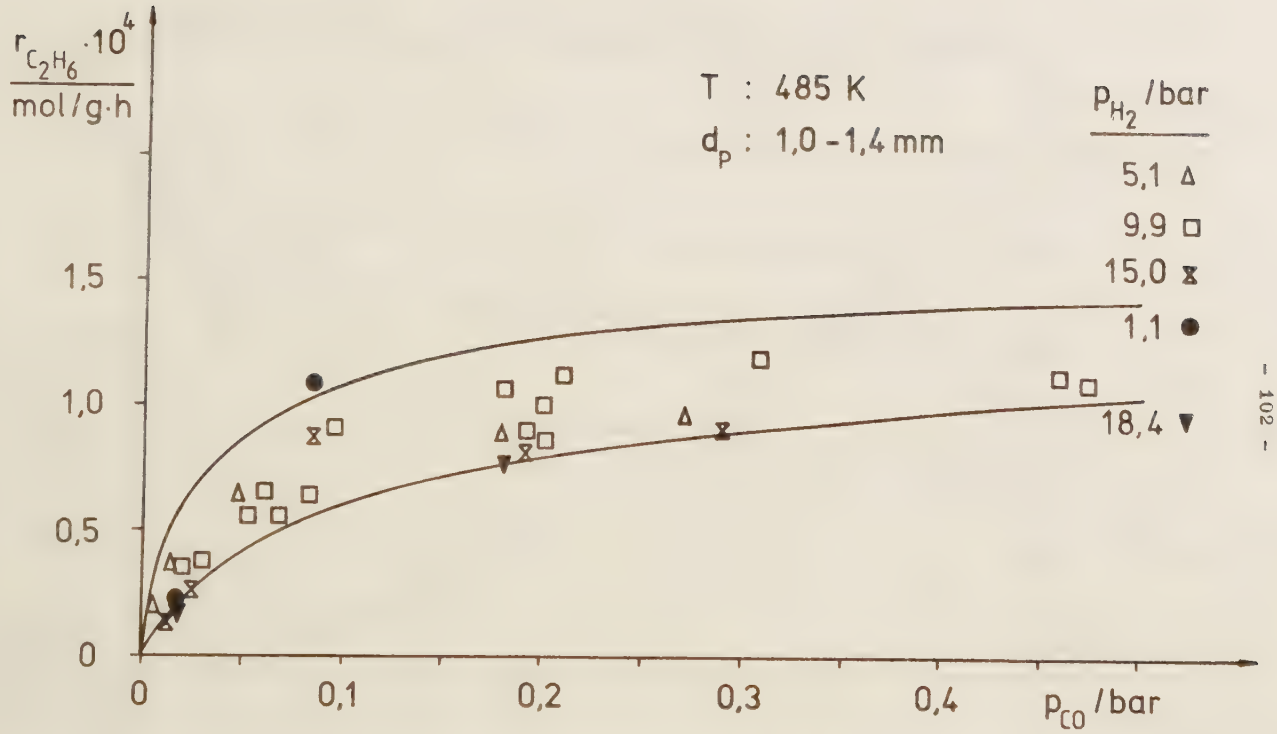


Abb. 14: Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck
(Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 2b)

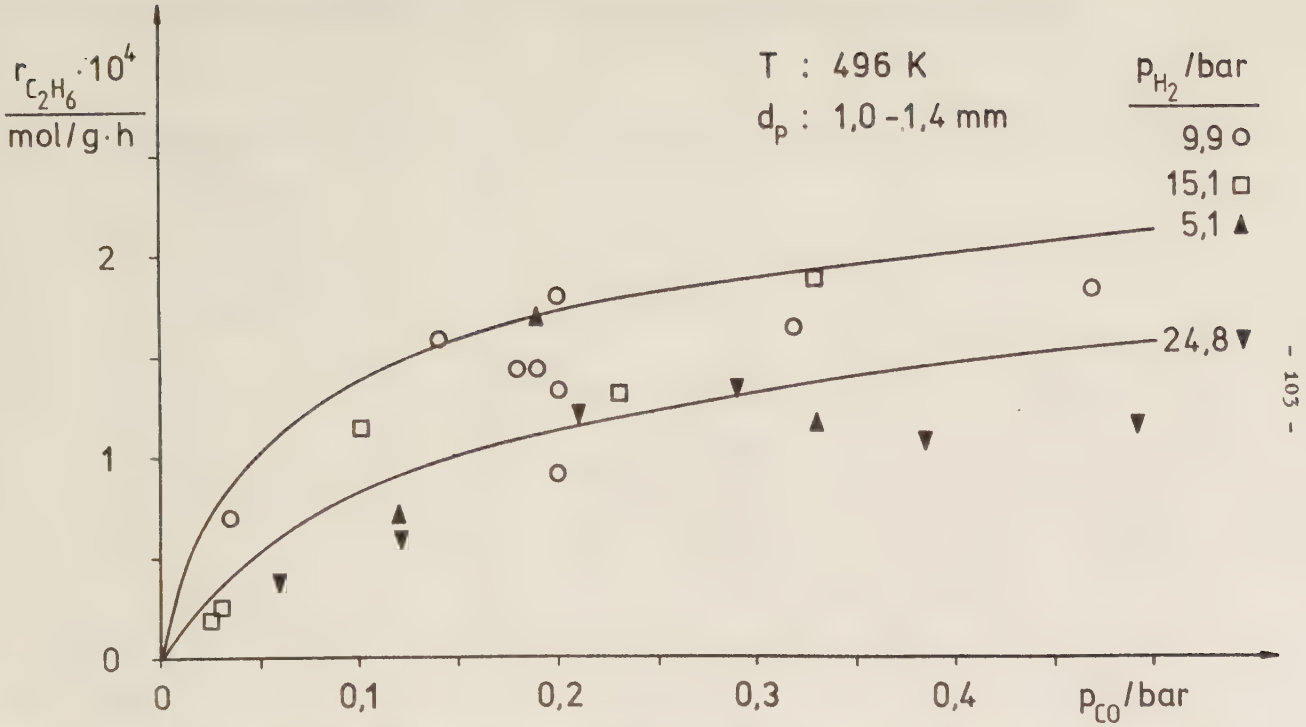


Abb. 15: Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 2b)

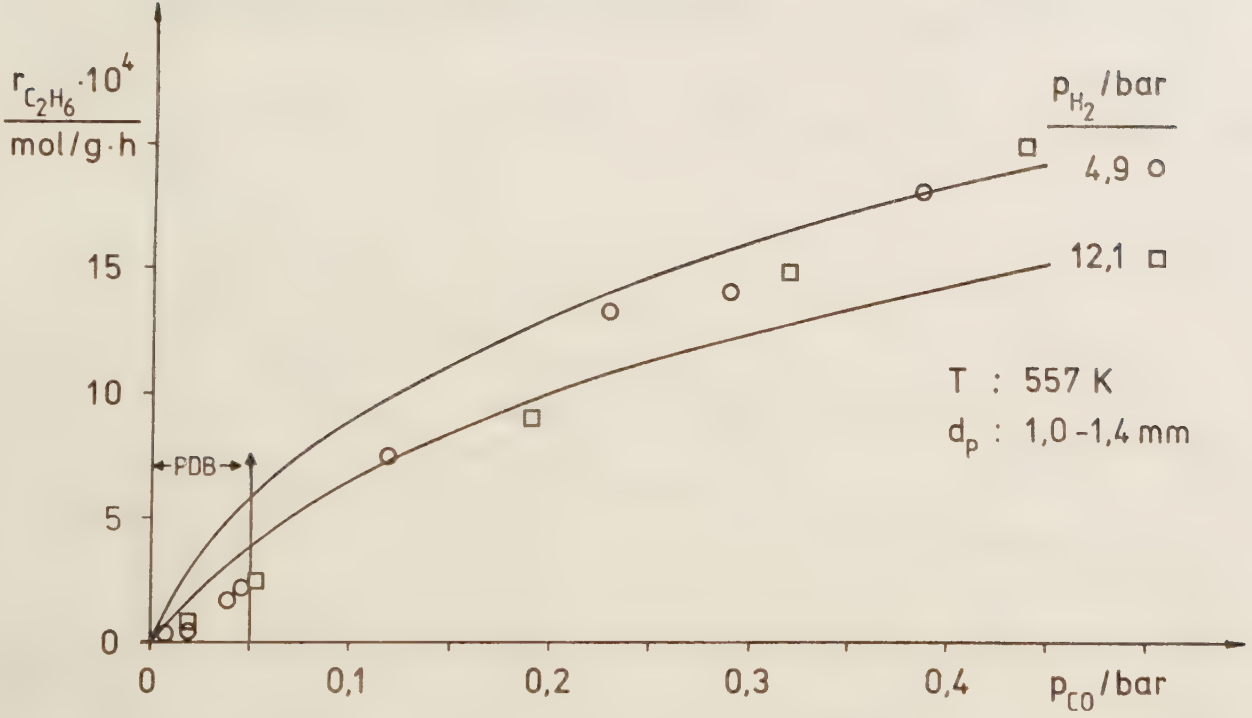


Abb. 16: Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck
(Vergleich Experiment - Rechnung Simultananpassung über alle Temperaturen, Modell 2b)
(PDB = Porendiffusionsbereich)

Die Ethanbildung nimmt monoton mit dem Kohlenmonoxidpartialdruck zu und ist nahezu unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck oder wird durch Wasserstoff leicht gehemmt (Abb. 12-16). Ferner ergibt die Analyse der Ergebnisse für den zerkleinerten Katalysator bei tiefen Temperaturen und hohen Kohlenmonoxidpartialdrücken nahezu nullter Ordnung und bei 557 K erster Ordnung im Kohlenmonoxidpartialdruck (Abb. 13-16). Die Ethanbildung kann als unabhängig von den Methan- und Wasserdampfpartialdrücken angesehen werden, da sich die Methanselektivität bezogen auf gebildetes Methan und Ethan unter den experimentellen Bedingungen, bei denen die Methanbildungsgeschwindigkeit durch die Produktpartialdrücke nicht beeinflußt wurde, ebenfalls nicht signifikant änderte (Tabelle 11).

Zuverlässige Aussagen zur Kohlendioxidbildung können nur für das Originalpellet gemacht werden. Für den zerkleinerten Katalysator liegen zu wenig Meßdaten vor, da Kohlendioxid häufig nur noch in Spuren auftrat. Eine qualitative Inspektion der Meßdaten des Originalpellets ergibt (Charge II, Anhang A 8.2), daß die Kohlendioxidbildung vom Kohlenmonoxid- und Wasserdampfpartialdruck beschleunigt und durch Wasserstoff gehemmt wird.

5.2.4 Selektivität der Methanbildung in Abhängigkeit von der Aktivität des Katalysators, den Partialdrücken an Kohlenmonoxid und Wasserstoff sowie der Temperatur

Für das Originalpellet ist die Methanselektivität bezogen auf die gebildeten Kohlenwasserstoffe Methan und Ethan bei 557 K für alle eingestellten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücke > 99 % (vgl. Anhang A 8.2). Für den zerkleinerten Katalysator bleibt die Methanselektivität für konstanten Kohlenmonoxid-, Wasserstoffpartialdruck und konstante Temperatur der Referenzpunktbedingungen (Tabelle 12) bei desaktivierendem Katalysator nahezu unverändert: (a) 93 % für Charge III, (b) leichte Abnahme der Selektivität in der Zeit von 0 bis 230 h von 92 % auf 88 % und Werte zwischen 86 % und 88 % im Zeitraum

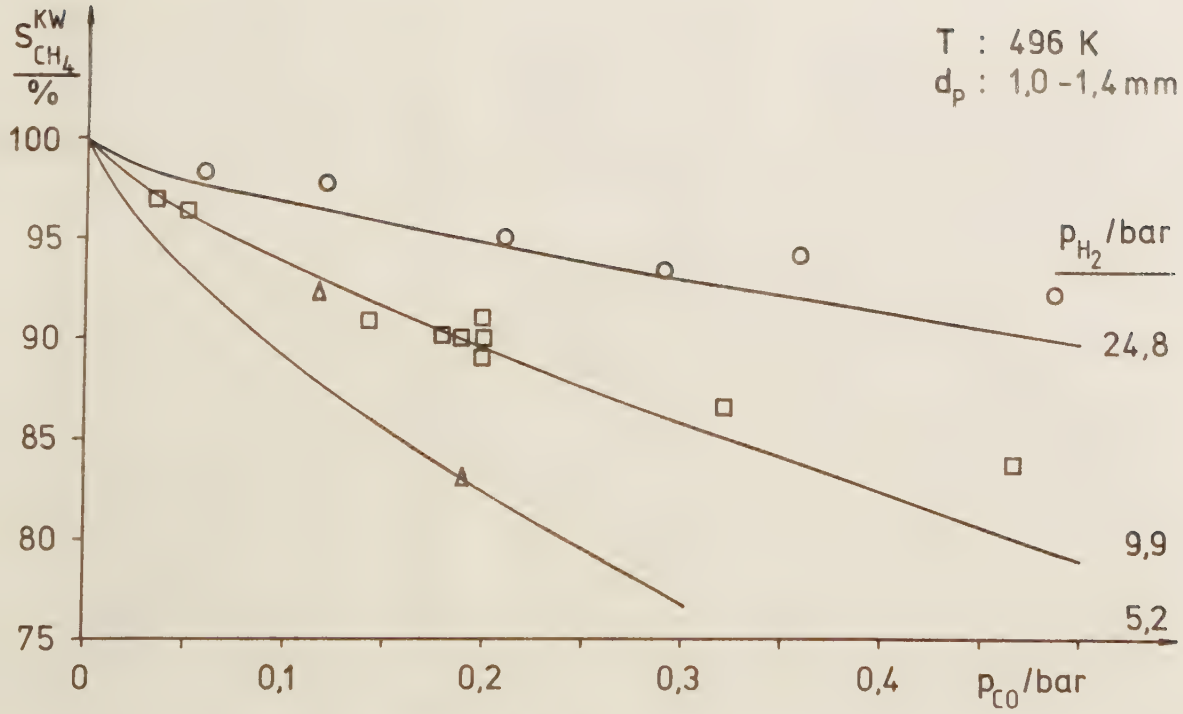


Abb. 17: Selektivität der Methanbildung in Abhängigkeit vom CO- und H_2-Partialdruck (Vergleich Experiment - Rechnung Gleichung (7.1), Abschnitt 7.2)

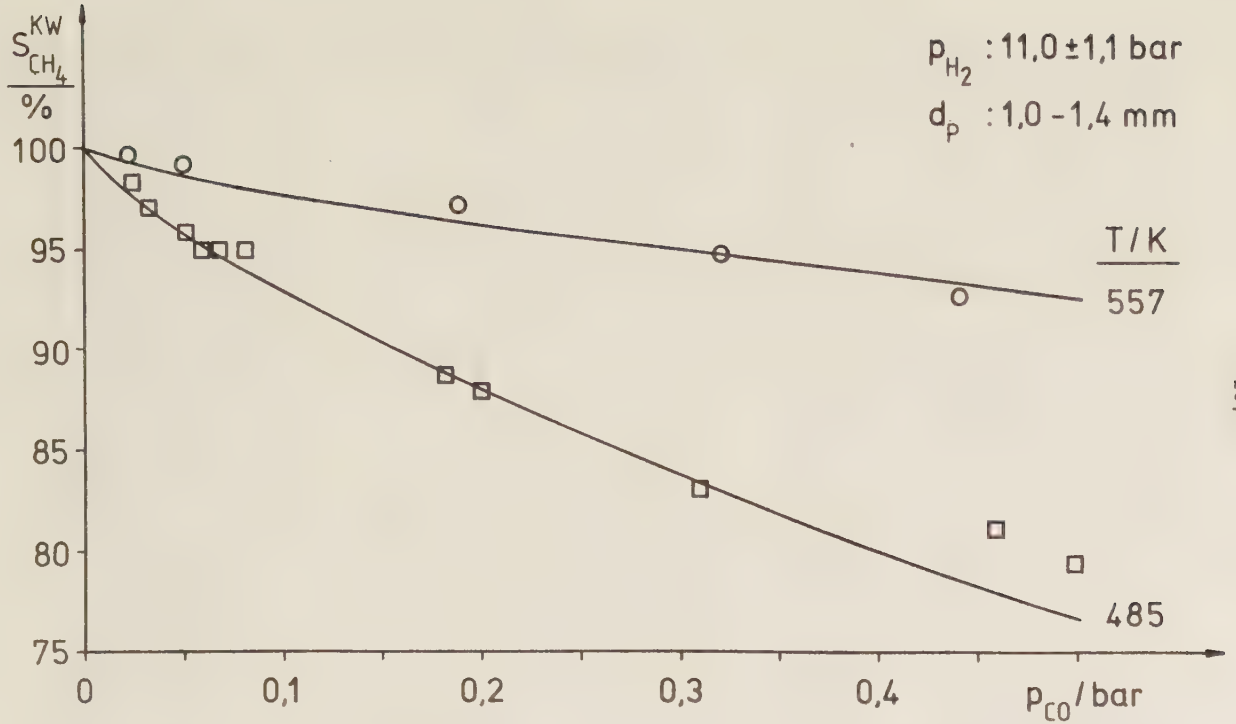


Abb. 18: Selektivität der Methanbildung in Abhängigkeit in Abhängigkeit vom CO-Partialdruck und von der Temperatur (Vergleich Experiment - Rechnung Gleichung (7.1), Abschnitt 7.2)

von 250 bis 600 h für Charge IV (vgl. Referenzpunkt Charge III, IV und Desaktivierung Charge IV im Anhang A 8.2). Für ein konstantes Aktivitätsniveau steigt die Methanselektivität mit fallendem Kohlenmonoxidpartialdruck, zunehmendem Wasserstoffpartialdruck oder Temperaturzunahme (Abb. 17,18) an. Die Werte der Methanselektivität des zerkleinerten Katalysators liegen für die meisten Meßpunkte deutlich über 80 %, für wenige Fälle unter 80 % (vgl. Anhang A 8.2), bei denen allerdings der Meßfehler für die Reaktionsgeschwindigkeiten aufgrund niedriger Temperatur und/oder Methan- bzw. Ethankonzentrationen und somit auch der Fehler für die Selektivität besonders hoch war. Häufig konnten auch keine Selektivitäten angegeben werden, da die Ethanbildung aus analytischen Gründen nicht nachweisbar war.

Die Selektivität der Methanbildung bezogen auf insgesamt umgesetztes Kohlenmonoxid liegt für das Originalpellet bei 557 K bis zu 5 % relativ und für die zerkleinerte Katalysatorcharge III bei 553 K bis zu 7 % relativ unter der Methanselektivität, die nur auf gebildete Kohlenwasserstoffe bezogen ist (vgl. Anhang A 8.2). Bei allen anderen durchgeführten Versuchen wurde Kohlenmonoxid selektiv zur Bildung von Kohlenwasserstoffen verbraucht.

6. ERMITTLUNG DER KINETIK DER KOHLENMONOXIDHYDRIERUNG

Zur Ermittlung der wahren Kinetik einer Reaktion müssen die experimentell gewonnenen Reaktionsgeschwindigkeiten auf einem konstanten Aktivitätsniveau des Katalysators betrachtet werden. Wie in Abschnitt 5.2.2 gezeigt wurde, konnte diese Voraussetzung für den zerkleinerten, desaktivierten Katalysator durch Korrektur der Reaktionsgeschwindigkeiten auf ein Bezugsaktivitätsniveau erreicht werden. Daß dieses Verfahren gerechtfertigt ist, wird Gegenstand der Diskussion in Abschnitt 7.1 sein. Ferner müssen die gemessenen Reaktionsge-

schwindigkeiten frei von Transporteinflüssen sein. Diese Problematik wird im ersten Teil dieses Kapitels behandelt. Die Anpassung der Parameter von Potenzansätzen an transportlimitierte Daten wird anschließend beschrieben. Im letzten Teil dieses Kapitels wird dann die Ermittlung der intrinsischen Kinetik der Methan- und Ethanbildung durch Parameterschätzung und Modelldiskriminierung nach den in den Abschnitten 3.2.2 und 3.2.3 erläuterten Verfahren, ausgehend von transportfreien Reaktionsgeschwindigkeiten und den in Abschnitt 3.2.1 aufgestellten Modellgleichungen, vorgeführt.

6.1 Überprüfung der experimentellen Daten auf Transporteinflüsse

Bei einer heterogen katalysierten Reaktion müssen die Reaktanden zunächst aus dem Gasraum zur äußeren Katalysatoroberfläche und weiter ins Innere eines porösen Katalysatorkorns diffundieren, bevor sie an den aktiven Zentren des Katalysators adsorbieren und reagieren können. Die gebildeten Produkte desorbieren und verlassen den Katalysator wiederum durch Diffusion. Ferner muß die durch die chemische Reaktion erzeugte oder verbrauchte Wärme an- und abtransportiert werden. Die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten können daher durch Stoff- und/oder Wärmetransport zwischen Gasphase und Katalysator sowie im Katalysatorkorn beeinflußt sein. Die Überprüfung auf Transportlimitierung wird nachfolgend anhand der im Anhang A 2 erläuterten Abschätzungen und Kriterien durchgeführt.

6.1.1 Stoff- und Wärmeübergang Gasphase/Katalysator

Der äußere Stofftransporteinfluß auf die chemische Reaktion läßt sich über das Verhältnis $\Delta p_{CO}/p_{CO,g}$, d.h. die relative Abweichung zwischen Kohlenmonoxidpartialdruck in der Gasphase und an der Katalysatoroberfläche bezogen auf den Gasphasenpartialdruck, der äußere Wärmetransporteinfluß über die Tempera-

turdifferenz zwischen Gasphase und Katalysatorkorn ΔT_{GK} oder nach dem Mearskriterium abschätzen (vgl. Anhang A 2). Die dazu benötigten Daten sind in den Tabellen 7 und 9 sowie im Anhang A 8.1 und A 8.2 aufgelistet.

Es zeigte sich, daß der Wert für Δp_{CO} für alle Katalysatorchargen und alle experimentellen Bedingungen 10 % des Gasphasenpartialdruckes nicht überstieg (Tabelle 13), wobei die größten Abweichungen bei sehr kleinen Kohlenmonoxidpartialdrücken in der Gasphase vorlagen. Der Stofftransporteinfluß konnte deshalb vernachlässigt werden. Die Variation der Rührerdrehzahl unterstützte diesen Befund, da für konstanten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck im Reaktor erst unterhalb von 500 rpm eine signifikante Änderung der Methanbildungsgeschwindigkeit zu beobachten war.

Die berechnete Temperaturdifferenz ΔT_{GK} erwies sich für den zerkleinerten Katalysator als gering, beim Originalpellet jedoch als ausgeprägter (Tabelle 13). Dieses Ergebnis bestätigt auch das Mearskriterium, das mit dem höchsten gemessenen Stoffstrom $(r'_{CO}\,\rho_B)^{max}$ aus den Daten im Anhang A 8.2 für alle drei Katalysatorchargen mit einer angenommenen Aktivierungsenergie der Reaktion von 125 kJ/mol berechnet wurde, und das für das Originalpellet im Gegensatz zum zerkleinerten Katalysator nicht erfüllt ist (Tabelle 14). Für den zerkleinerten Katalysator kann daher die Beeinflussung der chemischen Reaktion durch äußeren Wärmetransport ausgeschlossen werden.

6.1.2 Transporteinflüsse im Katalysator

Zur Abschätzung des Stofftransporteinflusses im Katalysatorkorn auf die chemische Reaktion kann der Effektivitätsfaktor η, der das Verhältnis von transportlimitierter zu porendiffusionsfreier Reaktionsgeschwindigkeit darstellt und eine Funktion des Thielemodulus Φ_L ist, verwendet werden (vgl. Anhang A 2). Zur Ermittlung von η muß die Kinetik der Reaktion be-

kannt sein. Unter Annahme einer kinetischen Gleichung vom Langmuir-Hinshelwoodtyp für die Methanisierung wurde auf der Basis von Berechnungen von Satterfield /163/, wie im Anhang A 2 gezeigt wird, folgendes Kriterium für weitgehende Stofftransportfreiheit im Katalysator erhalten: $\eta \geq 0{,}7$ für $\Phi_L \leq 1$. Dieses Kriterium kann nur als Abschätzung verstanden werden, da die schließlich ermittelte kinetische Gleichung (Tabelle 19) nicht mit dem angenommenen Modell identisch ist.

Der Thielemodulus Φ_L kann mit den Daten der Tabelle 7 und 9 sowie im Anhang A 8.1 und A 8.2 für alle experimentellen Bedingungen berechnet werden. Für das Originalpellet liegt für den gesamten Meßbereich starker, für den zerkleinerten Kontakt nur im Bereich sehr kleiner Kohlenmonoxidpartialdrücke, wo der Thielemodulus seine größten Werte erreicht, Porendiffusionseinfluß vor (vgl. Tabelle 13 und Anhang A 8.2). Die Abbildung 19 zeigt deutlich den Effekt der Partikelverkleinerung auf die Methanbildungsgeschwindigkeit aufgrund abnehmender Stofftransportlimitierung. Der Test auf Porendiffusionseinflüsse durch Katalysatorzerkleinerung kann hier als zuverlässig angesehen werden, da nach Angaben des Katalysatorherstellers von einer gleichmäßigen Verteilung des katalytisch aktiven Nickels über das Katalysatorpellet ausgegangen werden kann. Experimentell wurde der Porendiffusionseinfluß im zerkleinerten Katalysatorpellet durch Erhöhung des Gesamtdruckes von 20 auf 30 bar bei konstanten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücken bei einer Temperatur von 496 K untersucht: Bei starker Porendiffusion ist der Effektivitätsfaktor η umgekehrt proportional zum Thielemodulus Φ_L /163/, so daß aufgrund der Definition von η und Φ_L (vgl. Anhang A 2) für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den Gesamtdrücken p_{tot} (1) und p_{tot} (2) und Gasphasendiffusion im Katalysatorkorn gilt:

$$\frac{r_1}{r_2} \sim \left(\frac{D^e_{CO,M}\,(1)}{D^e_{CO,M}\,(2)}\right)^{0,5} \sim \left(\frac{p_{tot}\,(2)}{p_{tot}\,(1)}\right)^{0,5}$$

Gasphasendiffusion im Katalysatorpellet kann angenommen werden, da der effektive Diffusionskoeffizient im Übergangsgebiet Gasphasen-/Knudsendiffusion für Kohlenmonoxid in der Gasmischung unter den eingestellten experimentellen Bedingungen nur einen geringen Knudsenanteil enthält, d.h. $D^{e*}_{CO,M} \simeq D^{e}_{CO,M} = (\varepsilon_v/\tau)\, D_{CO,M}$ gilt (vgl. Anhang A 4 und Anhang A 8.1). Das Ergebnis dieses Tests zeigt, daß sich die Methanbildungsgeschwindigkeit, die bei dem höheren Gesamtdruck auf einen um den Faktor 0,82 kleineren Wert abnehmen müßte, innerhalb der Meßwertstreuung bis zu sehr kleinen Kohlenmonoxidpartialdrükken von 0,003 bar entsprechend einem Thielemoduluswert von 2,2 innerhalb der Meßwertstreuung nicht signifikant änderte (vgl. Abb. 10). Es kann daher davon ausgegangen werden, daß in Übereinstimmung mit den weiter oben erläuterten Abschätzungen für den zerkleinerten Katalysator kein oder schwacher Porendiffusionseinfluß im Bereich sehr kleiner Kohlenmonoxidpartialdrücke vorliegt.

Zur Abschätzung des Wärmetransporteinflusses im Katalysatorkorn können die maximale Temperaturdifferenz im Katalysatorpellet für starke Porendiffusion ΔT_K^{Max} und das Andersonkriterium unter Annahme einer Aktivierungsenergie von 125 kJ/mol mit den Daten in den Tabellen 7 und 9 sowie im Anhang A 8.1 und A 8.2 berechnet werden (vgl. Anhang A 2). Das Originalpellet kann im Gegensatz zum zerkleinerten Katalysator nicht als isotherm angesehen werden, da starke Porendiffusion vorliegt und daher der Kohlenmonoxidpartialdruck in den Poren nahezu Null ist, so daß die Temperaturdifferenz im Katalysatorkorn den Maximalwert ΔT_K^{Max} erreicht (Tabelle 13) und das Andersonkriterium nicht erfüllt ist (Tabelle 14). Beim zerkleinerten Katalysator, d.h. geringem Porendiffusionseinfluß wird die Differenz zwischen den Kohlenmonoxidpartialdrücken an der Katalysatoroberfläche und im Pellet sehr klein, so daß das Katalysatorkorn isotherm ist und die Temperaturdifferenz ΔT_K nicht den Maximalwert erreicht.

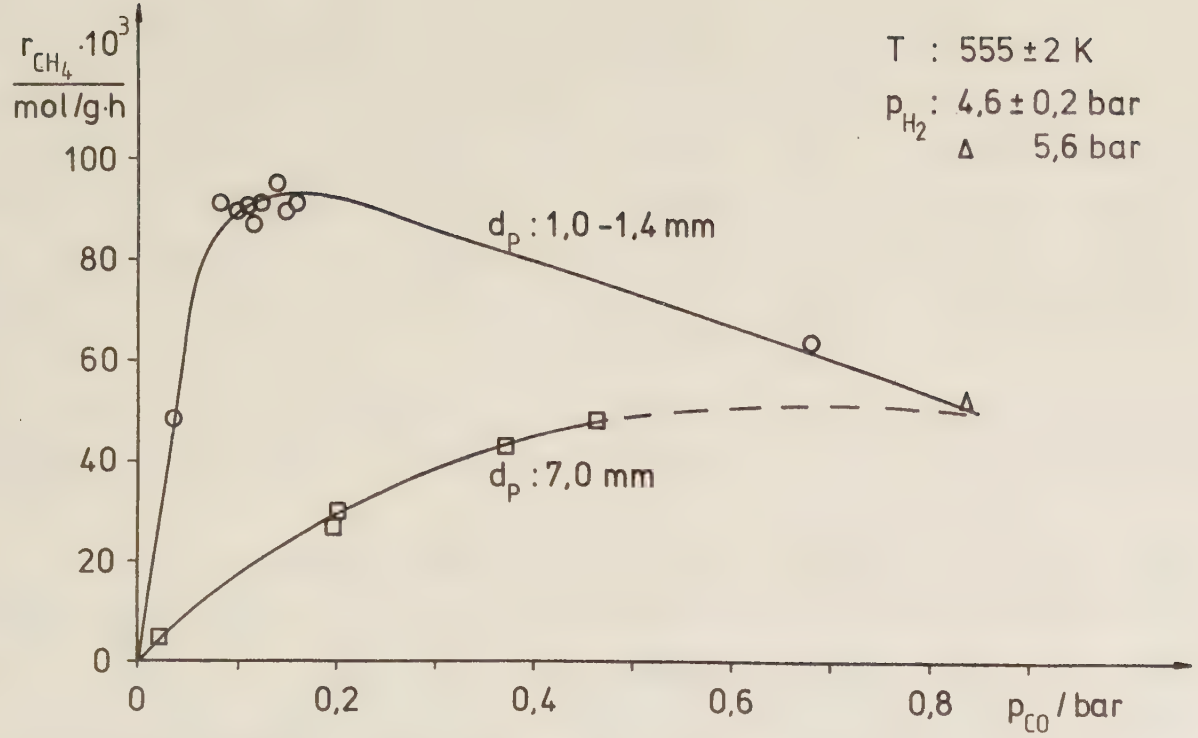


Abb. 19: Einfluß der Katalysatorgröße auf die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit (Charge II, Originalpellet; Charge III, zerkleinerter Katalysator)

Tabelle 15: Einfluß des Wärme- und Stofftransports auf die chemische Reaktion

Katalysator	p_{CO} / bar	p_{H_2} / bar	T / K	p_{tot} / bar	$\Delta p_{CO}/p_{CO,g}$ *) / %	ΔT_{GK} *) / K	ΔT_K^{Max} *) / K	Φ_L *)
Charge II (Original-pellet)	0,022 - 0,46	3,1 - 13,2	557	20	2,9 - 7,2	0,3 - 3,1	0,1 - 2,4	6,9 - 17,7
Charge III (zerkleinerter Katalysator)	0,003 - 0,52	2,9 - 15,1	485	20	0 - 7,1	0	0,1 - 3,3	0,007 - 4,4
	0,033 - 0,84	4,5 - 10,0	553	20	0,3 - 8,6	0,6 - 1,1	0,1 - 3,7	0,17 - 4,4
Charge IV (zerkleinerter Katalysator)	0,008 - 0,29	9,9	453	20	0 - 0,2	0	0 - 1,3	0,001 - 0,1
	0,001 - 0,33	9,9 - 15,0	463	20	0 - 3,1	0	0 - 1,6	0,002 - 2,0
	0,002 - 0,42	9,9	473	20	0 - 3,0	0	0 - 2,0	0,002 - 1,8
	0,001 - 0,57	1,1 - 18,4	485	20	0 - 4,2	0	0 - 3,5	0,002 - 2,5
	0,001 - 0,55	1,3 - 15,1	496	20	0 - 4,2	0	0 - 3,5	0,003 - 2,4
	0,003 - 0,49	11,4 - 25,0	496	30	0 - 3,0	0	0 - 2,4	0,005 - 2,2
	0,001 - 0,44	4,9 - 12,1	557	20	0 - 9,9	0 - 0,2	0 - 2,4	0,084 - 4,7

*) Maximal- und Minimalwerte der angegebenen Bereiche der experimentellen Bedingungen

Tabelle 14: Abschätzung des Wärmetransporteinflusses nach dem Mears- und Andersonkriterium

Charge	d_P mm	$(r'_{CO} \cdot \rho_B)^{max}$ kmol/s m^3	T_g bzw. T_s K	Kriterium*)	A	B	erfüllt
II (Original-pellet)	7	$1{,}64 \cdot 10^{-2}$	557	Mears	0,012	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	nein
				Anderson	0,26	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	nein
III (zerklei-nerter Katalysator)	1,4	$2{,}61 \cdot 10^{-2}$	553	Mears	$4{,}4 \cdot 10^{-3}$	$5{,}5 \cdot 10^{-3}$	ja
				Anderson	$1{,}6 \cdot 10^{-2}$	$2{,}7 \cdot 10^{-2}$	ja
IV (zerklei-nerter Katalysator)	1,4	$6{,}50 \cdot 10^{-3}$	557	Mears	$8{,}7 \cdot 10^{-4}$	$5{,}6 \cdot 10^{-3}$	ja
				Anderson	$4{,}1 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{-2}$	ja

*) Kriterium (vgl. Anhang A 2) erfüllt für: A ≡ Linke Seite < B ≡ rechte Seite der Gleichung (A 2.13) bzw. (A 2.22)

6.2 Mathematische Beschreibung der Methan-, Ethan- und Kohlendioxidbildungsgeschwindigkeiten des porendiffusionslimitierten Bereichs

Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt wurde, sind die Reaktionsgeschwindigkeiten des Originalpellets durch Diffusionsvorgänge in den Katalysatorporen beeinflußt, so daß es nicht sinnvoll ist, diese Daten durch Modelle, die auf mechanistischen Vorstellungen beruhen, zu beschreiben. Für die Bildung von Kohlendioxid, Methan und Ethan am Originalpellet wurden daher die Parameter von Potenzansätzen durch lineare Regression angepaßt. Die Exponenten der Potenzansätze geben formal die in Abschnitt 5.2.3 diskutierten Abhängigkeiten der Reaktionsgeschwindigkeiten von den Partialdrücken richtig wieder (vgl. Abb. 6,12).

Tabelle 15: Potenzansätze für die Kohlendioxid-, Methan- und Ethanbildungsgeschwindigkeit am Originalpellet (Charge II)

$r_i = k_i \, p_{CO}^{n} \, p_{H_2}^{m} \, p_{H_2O}^{l}$ $\quad T = 557\ K$ $\quad p_{tot} = 20\ bar$

i	n - CO	m - H_2	l - H_2O	k_i
CH_4	0,71 ($\pm$ 0,022)	0,28 ($\pm$ 0,025)	-	0,058 ($\pm$ 0,004)
C_2H_6	1,61	-0,15	-	$1,3 \cdot 10^{-3}$
CO_2	1,76 ($\pm$ 0,12)	-0,84 ($\pm$ 0,06)	0,32 ($\pm$ 0,08)	0,023 ($\pm$ 0,005)

6.3 Ermittlung der Kinetik der Methan- und Ethanbildung im transportfreien Bereich

Als Basis zur Ermittlung der Kinetik der Methan- und Ethanbildung wurden die auf ein Bezugsaktivitätsniveau korrigierten Meßwertkombinationen $r_i = f(p_{CO}, p_{H2}, T)$ der Messungen der Charge IV des zerkleinerten Katalysators verwendet (vgl. Abschnitt 5.2.2, Anhang A 8.2). Transporteinflüsse waren nur in Form von Porendiffusion für Thielemoduli $\Phi_L > 1$ zu erwarten (vgl. Abschnitt 6.1.2). Daher wurden Reaktionsgeschwindigkeiten, für die dies zutraf, nicht berücksichtigt. Ferner wurde wegen der hohen Methanselektivität und der ungenauen oder fehlenden Werte der Ethanbildungsgeschwindigkeit sowie der sehr geringen Kohlendioxidbildung (vgl. Abschnitt 5.2.4) die Kohlenmonoxidverbrauchsgeschwindigkeit in guter Näherung der Methan- bzw. Wasserbildungsgeschwindigkeit gleichgesetzt (vgl. Anhang A 1 - Bilanzen), was bei der Entwicklung der Modelle 10 bis 13 zur Methanbildung vorausgesetzt wurde (vgl. Abschnitt 3.2.1) und wovon bei der Ableitung der Ethanmodelle im übernächsten Abschnitt 6.3.2 ausgegangen wird.

Parameterschätzung und Modelldiskriminierung zu 15 Modellen zur Methanbildung (Tabelle 5, Gleichung (3.40)), die im ersten Teil dieses Abschnitts behandelt werden, wurden nach dem in Abschnitt 3.2.2 und im Anhang A 6 beschriebenen nichtlinearen Regressionsverfahren und auf der Grundlage der in Abschnitt 3.2.3 erläuterten statistischen Tests durchgeführt. Die im zweiten Teil dieses Abschnitts erläuterte Parameterschätzung und qualitative Modelldiskriminierung zur Ethanbildung wurde ausgehend von Ethanmodellen vorgenommen, die auf der Basis der Mechanismusvorstellungen, die das im statistischen Sinne beste Methanmodell postulierte, abgeleitet wurden.

6.3.1 Parameterschätzung und Modelldiskriminierung zur Methanbildungskinetik

Zunächst wurde für alle 15 Modellgleichungen zur Methanbildung bei vorgegebenen m-, n-, l-Exponenten (Tabelle 5, Gleichung (3.40)) eine Parameterschätzung auf der Grundlage von Daten für eine Temperatur von 485 K und anschließend 496 K durchgeführt, da für diese beiden Temperaturen eine große Meßwertzahl (70 und 59 Daten) mit einem weit gestreuten Kohlenmonoxid-, Wasserstoffpartialdruckbereich vorlag. Bei 485 K wurde für jedes Modell eine Variation der Modellparameterzahl mit den verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten der Parameter untereinander nach einem vorgegebenen Schema durchgeführt. Dabei enthielt der Nenner der Modellgleichung immer die Adsorptionshemmterme, deren Adsorptionskonstanten K_i im Zähler für $K_{Hydrogen}$ und K_{Carbon} je nach Modell einzusetzen waren, da diese Hemmterme für die Inhibierung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligten Spezies stehen. Insgesamt wurden für 485 K 88 Parameterschätzungen auf der Großrechenanlage des Rechenzentrums der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt, wobei teilweise noch die Parameterstartwerte variiert wurden. Die 31 bei 485 K erfolgreichen Modellvarianten, die keine Überschreitung der Obergrenzen (10^5) oder Untergrenzen (10^{-5}) und Standardabweichungen der Parameter über 100 % zeigten, wurden einer weiteren Prüfung bei 496 K unterzogen. Zusätzlich wurde hier untersucht, ob die Eliminierung der Wasserstoffadsorptionshemmterme in Gleichung (3.40) eine Verbesserung der Anpassung ergab, was jedoch nicht der Fall war.

Aus den 31 Modellvarianten wurden anhand eines F-Tests (vgl. Abschnitt 3.2.3) die besten Modelle ermittelt. Dabei wurden die Varianzen aller Modelle nacheinander gegen die Varianz des besten Modells auf 99 % Signifikanzniveau für jede der beiden Temperaturen getestet. Nur die Varianzen der Modelle 10 bis 13 erwiesen sich bei beiden Temperaturen als nicht signifikant voneinander verschieden (vgl. Tabelle 16).

Tabelle 16: Ergebnis des F-Tests auf 99 % Signifikanzniveau

	T = 485 K		T = 496 K	
Modell	$s^2_{r_{CH_4}}$	STABP*) maximal	$s^2_{r_{CH_4}}$	STABP*) maximal
10	$6{,}77 \cdot 10^{-8}$	25	$2{,}87 \cdot 10^{-7}$	20
11	$5{,}44 \cdot 10^{-8}$	15	$1{,}98 \cdot 10^{-7}$	15
12	$8{,}01 \cdot 10^{-8}$	50	$2{,}69 \cdot 10^{-7}$	30
13	$9{,}66 \cdot 10^{-8}$	40	$3{,}26 \cdot 10^{-7}$	30

*) STABP = Standardabweichung der Parameter in %

Die Modelle 10 bis 13 lassen sich durch folgende allgemeine Modellgleichung, in die je nach Modell die in Tabelle 17 zusammengestellten Parameter einzusetzen sind, beschreiben:

$$r_{CH_4} = \frac{k_i \, K_C \, K_{Hydrogen} \, p_{CO}^{0,5} \, p_{H_2}^{n}}{(1+K_{CO}p_{CO} + K_H \, p_{H_2}^{0,5} + K_{H_2}p_{H_2} + K_C \, p_{CO}^{0,5} \, p_{H_2}^{x})^{l}} \qquad (6.1)$$

Tabelle 17: Parameter für die durch F-Test ermittelten kinetischen Modelle

Modell	k_i	$K_{Hydrogen}$	K_{CO}	K_H	K_{H_2}	n	x	l
10	k_{CH_2}	K_{H_2}	+	-	+	1	0	2
11	k_{CH_2}	K_H^2	-	+	-	1	0	3
12	k_{CH}	K_H	+	+	-	0,5	0	2
13	k_{CH}	K_H	+	+	-	0,75	0,25	2

Die Analyse der Modelle 10 bis 13 ergibt folgendes Bild (vgl. Abschnitt 3.2.1, Tabelle 5): Alle Modelle gehen von einer reversiblen Kohlenmonoxiddissoziation gefolgt von der geschwindigkeitsbestimmenden Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs aus, was durch den Kohlenmonoxidexponenten von 0,5 im Zähler und Nenner der Modellgleichungen beschrieben wird. Daher können auch die bisher bei der Parameterschätzung ausgeklammerten Modelle 16 und 17, die eine irreversible Kohlenmonoxiddissoziation gefolgt von der Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs postulieren, verworfen werden, da sie nur Kohlenmonoxidexponenten von 1 enthalten. Modell 11 postuliert als einziges Modell, daß der Katalysator an den für die Synthese aktiven Zentren nicht oder in nur geringem Maße mit molekular adsorbiertem Kohlenmonoxid bedeckt ist, da der Adsorptionshemmterm $K_{CO}\ p_{CO}$ fehlt. Offen ist die Frage, in welcher Form der Wasserstoff an der geschwindigkeitsbestimmenden Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs beteiligt ist, die nach Modell 10 mit molekularem Wasserstoff, nach Modell 11 mit zwei Wasserstoffatomen und nach den Modellen 12, 13 mit einem Wasserstoffatom abläuft. Bei Modell 13 liegt eine Variante hinsichtlich der Wasserbildung vor, da im Unterschied zu den Modellen 10 bis 12 nicht adsorbierte Sauerstoffatome sondern OH-Spezies irreversibel hydriert werden.

Die weitere Modelldiskriminierung wurde auf der Grundlage des in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Williams-Kloot-Tests versucht. Die Annahme, Modell 11 mit der niedrigsten Varianz (Tabelle 16) beschreibe die Meßdaten signifikant besser als die Modelle 10, 12 und 13, wurde mit diesem Test für 485 und 496 K mit einem Vertrauensbereich von 95 % für die zu ermittelnde Steigung λ überprüft. Das Ergebnis zeigt (Tabelle 18), daß Modell 11 die beste Näherung für die gemessenen Methanbildungsgeschwindigkeiten darstellt, da alle λ-Werte signifikant negativ sind. Die Modelldiskriminierung liefert demnach ein Modell, bei dem die Reaktion von Oberflächenkohlenstoff mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen geschwindig-

keitsbestimmend ist und die adsorbierten Sauerstoffatome mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen zu Wasser reagieren (vgl. Abschnitt 3.2.1, Modell 11).

Tabelle 18: Ergebnis des Williams-Kloot-Tests der Modelle 10, 12, 13 gegen Modell 11 auf 95 % Signifikanzniveau

T	Modell	Vertrauensbereich	Wertezahl
485	10	$-1,40 \leq \lambda \leq -0,13$	70
485	12	$-1,62 \leq \lambda \leq -0,33$	70
485	13	$-1,38 \leq \lambda \leq -0,42$	70
496	10	$-1,22 \leq \lambda \leq -0,25$	59
496	12	$-0,96 \leq \lambda \leq -0,003$	59
496	13	$-0,87 \leq \lambda \leq -0,19$	59

Für Modell 11 (Tabelle 19) wurde zunächst für jede Temperatur eine nichtlineare Parameterschätzung durchgeführt und die Temperaturabhängigkeit der Konstanten in einem Arrheniusdiagramm untersucht (Abb. 20). Dabei wurde der Mittelwert der Quasiadsorptionskonstanten K_H der Temperaturen 485 und 496 K für die Temperaturen 453, 463, 473 K vorgegeben, da für diesen Bereich der Wasserstoffpartialdruck wenig variiert wurde und ferner die Temperaturabhängigkeit für K_H gering war (Abb. 20). Aus Abbildung 20 ersieht man weiterhin, daß die Konstanten die physikalisch richtige Temperaturabhängigkeit zeigen: Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{CH2} steigt und die Quasiadsorptionskonstanten K_H und K_C fallen mit zunehmender Temperatur. Da alle Konstanten eine exponentielle Temperaturabhängigkeit zeigen, wurden gemäß dem in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen

Verfahren die Parameter k_i^o, E_i, K_i^o, ΔH_i transformiert und simultan durch nichtlineare Regression der Reaktionsgeschwindigkeitsdaten aller Temperaturen ermittelt. Die Ergebnisse enthält Tabelle 20. Vergleicht man aus diesen Arrheniusparametern berechnete Konstanten mit den Konstanten der Anpassung für eine Temperatur, so tritt nur für K_C bei 453 K eine größere Abweichung auf, wie Abbildung 20 zeigt. Das ist darauf zurückzuführen, daß der K_C-Wert der Anpassung bei 453 K auf der Basis von nur 7 Reaktionsgeschwindigkeitsdaten ermittelt wurde und daher statistisch gesehen sehr unsicher ist. Die ermittelten Arrheniusparameter (Tabelle 20) weisen für die k_{CH2}^o- und K_i^o-Werte große Standardabweichungen auf, da diese gemäß der Parametertransformation (vgl. Abschnitt 3.2.2) die Fehler der Parameter k_o^*, $K_{o,i}^*$ und E^*, ΔH_i^* enthalten. Die Werte für die Aktivierungsenergie E_{CH2} und die Adsorptionsenthalpien ΔH_i sind dagegen relativ genau, da diese Parameter nur durch Multiplikation des entsprechenden transformierten Wertes mit der Gaskonstanten R erhalten werden.

Insgesamt wurden der Simultananpassung 168 Datensätze von fünf verschiedenen Temperaturen mit der mittleren Temperatur T_o = 488 K zugrunde gelegt. Die Güte der Anpassung ist den Abbildungen 7 bis 11 zu entnehmen. Teilweise liegen größere systematische Abweichungen zwischen gemessenen und berechneten Reaktionsgeschwindigkeiten wie z.B. bei 463 K vor. Das kann auf systematische Fehler durch die Korrektur der Methanbildungsgeschwindigkeit auf das Bezugsaktivitätsniveau zurückzuführen sein. Ferner ist zu beachten, daß die Regressionskurven für die Methanbildungsgeschwindigkeit mit den über alle Temperaturen gemittelten Parameterwerten k_i^o, K_i^o, E_i, ΔH_i der Simultananpassung berechnet sind. Dagegen beschreiben Regressionskurven für die Methanbildungsgeschwindigkeit, denen die Parameterwerte k_{CH2}, K_C und K_H zugrunde liegen, die aus der Anpassung der Meßdaten für nur eine Temperatur erhalten wurden (Symbole in Abb. 20), die gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten deutlich besser (vgl. Abb. 8, obere Kurve).

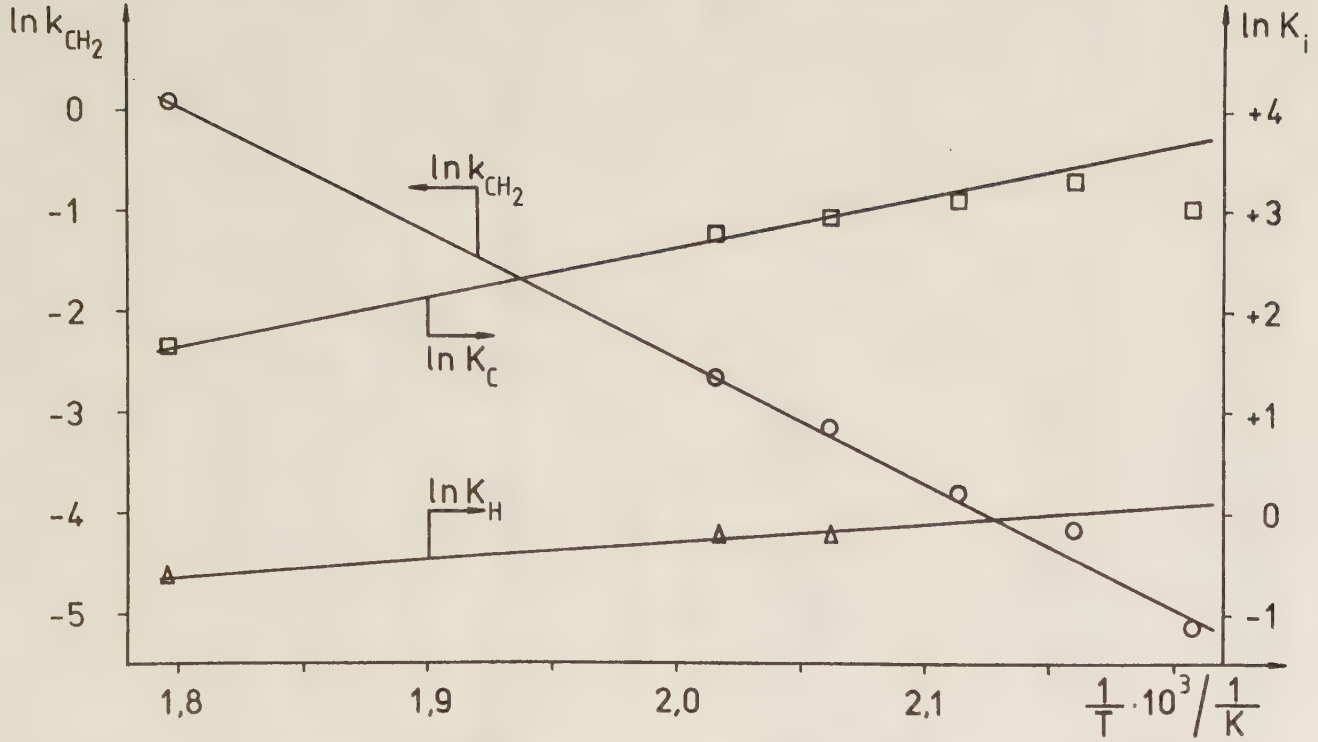


Abb. 20: Temperaturabhängigkeit der Parameter des Modells 11 zur Methanbildung
(Symbole: Anpassung der Reaktionsgeschwindigkeitsdaten der entsprechenden Temperatur)
(Geraden: Simultananpassung der Reaktionsgeschwindigkeitsdaten aller Temperaturen)

Tabelle 19: Das Methan- und Ethanmodell

Modell 11

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_2} K_C (K_H)^2 p_{CO}^{0,5} p_{H_2}}{(1 + K_C p_{CO}^{0,5} + K_H p_{H_2}^{0,5})^3}$$

Modell 2b

$$r_{C_2H_6} = \frac{k'_{C_2H_4} (K_C)^2 p_{CO}}{(1 + K_C p_{CO}^{0,5} + K_H p_{H_2}^{0,5})^2}$$

$$k_i = k_i^o \exp(-E_i/RT)$$

$$K_i = K_i^o \exp(-\Delta H_i/RT)$$

Bereich der Reaktionsbedingungen als Grundlage der Parameterschätzung

$0{,}001 \leq p_{CO}/\text{bar}/ - 0{,}6$ $\qquad$ $p_{H_2}/p_{CO} \geq 10$

$1 \leq p_{H_2}/\text{bar}/ \leq 25$ $\qquad$ $453 \leq T/K/ \leq 557$

Tabelle 20: Modellparameter des Methan- und Ethanmodells aus der Simultananpassung der Reaktionsgeschwindigkeitsdaten aller Temperaturen (Definition der Parameter siehe Tabelle 19)

$k^{o}_{CH_2}$	$4{,}80 \cdot 10^{9}$ ($\pm$ 2,1)	mol/h g
E_{CH_2}	103 ($\pm$ 1,7)	kJ/mol
K^{o}_{C}	$5{,}77 \cdot 10^{-4}$ ($\pm$ 3,8)	$bar^{-0,5}$
ΔH_C	-42 ($\pm$ 2,6)	kJ/mol
K^{o}_{H}	$1{,}60 \cdot 10^{-2}$ ($\pm$ 1,3)	$bar^{-0,5}$
ΔH_H	-16 ($\pm$ 3,3)	kJ/mol
$k^{o,}_{C_2H_4}$ *)	$1{,}83 \cdot 10^{7}$ ($\pm$ 1,79)	mol/h g
$E'_{C_2H_4}$ *)	102 ($\pm$ 3,9)	kJ/mol

*) Vorgabe der K^{o}_{i}- und ΔH_i-Werte des Methanmodells

Auch bei 557 K liegen die nach Modell 11 berechneten Methanbildungsgeschwindigkeiten im Bereich kleiner Kohlenmonoxidpartialdrücke deutlich über den gemessenen Werten. Das Ergebnis ist in diesem Fall qualitativ richtig, da die Reaktionsgeschwindigkeiten dieses Partialdruckbereiches durch Porendiffusion beeinflußt sind (vgl. Abschnitt 6.1.2), d.h. für den jeweiligen Kohlenmonoxidpartialdruck an der äußeren Katalysatoroberfläche zu niedrige Werte aufweisen.

6.3.2 Parameterschätzung und Modelldiskriminierung zur Ethanbildungskinetik

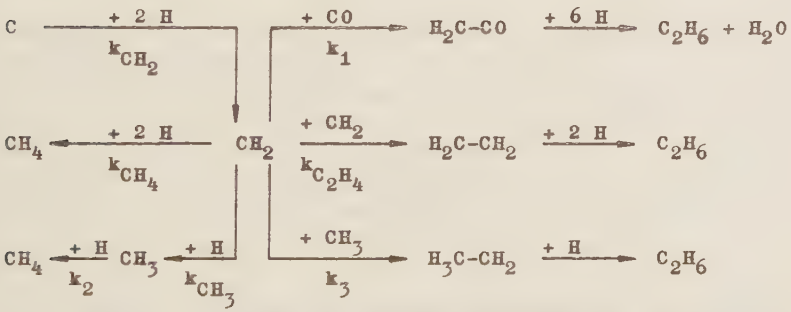
Die Kinetik der Ethanbildung wurde zunächst durch einen Potenzansatz beschrieben, für den die Parameter durch nichtlineare Regression geschätzt wurden. Der Regression wurde die Gesamtheit aller experimentellen Daten zugrunde gelegt:

$$r_{C_2H_6} = k^o_{C_2H_6} \exp\left(- E_{C_2H_6}/RT\right) p^n_{CO}\, p^m_{H_2} \qquad (6.2)$$

$k^o_{C_2H_6}$	$E_{C_2H_6}$		
mol/g h bar$^{-(n+m)}$	kJ/mol	n-CO	m-H_2
$1{,}94 \cdot 10^5$	81	0,89	-0,07
($\pm$ 0,94)	($\pm$ 2)	($\pm$ 0,03)	($\pm$ 0,02)

Dieser Ansatz gibt das in Abschnitt 5.2.3 anhand der Abbildungen 13 bis 16 beschriebene Verhalten der Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Partialdrücken und der Temperatur formal richtig wieder. Kinetische Modelle zur Ethanbildung mit mechanistischem Hintergrund lassen sich auf Basis des Mechanismus gewinnen, den das im vorhergehenden Abschnitt einzige verbliebene kinetische Modell zur Methanbildung postuliert, wonach die Bildung von CH_2-Spezies geschwin-

digkeitsbestimmend ist. Ausgehend von dieser Spezies ist aufgrund der Mechanismusdiskussion über die Bildung des Ethans (Abschnitt 2.1.5) die Dimerisation zweier CH_2-Spezies oder die Reaktion einer Methylgruppe mit einer CH_2-Spezies und anschließender Hydrierung wahrscheinlich. Berücksichtigt man ferner einen möglichen Kohlenmonoxidinsertionsmechanismus (vgl. Mechanismus D, Abschnitt 2.1.5), so resultieren drei Geschwindigkeitsgleichungen für die Ethanbildung gemäß folgendem Reaktionsschema (alle Reaktionen im adsorbierten Zustand), wobei Methan durch Hydrierung der Carbenspezies über Methylgruppen oder direkt gebildet wird:



$$\text{Modell 1} \qquad r_{C_2H_6} = k_1 \, \Theta_{CH_2} \, \Theta_{CO} \tag{6.3}$$

$$\text{Modell 2} \qquad r_{C_2H_6} = k_{C_2H_4} \, \Theta^2_{CH_2} \tag{6.4}$$

$$\text{Modell 3} \qquad r_{C_2H_6} = k_3 \, \Theta_{CH_2} \, \Theta_{CH_3} \tag{6.5}$$

Folgende Bilanzen werden bei Anwendung des Quasistationaritätsprinzips auf die CH_2- und CH_3-Spezies erhalten:

Modell 1 (x = 1,2)

$$\frac{dn_{CH_2}}{m\,dt} \stackrel{!}{=} 0 = k_{CH_2}\,\Theta_C\,\Theta_H^2 - 2k_1\,\Theta_{CH_2}\,\Theta_{CO} - k_{CH_{2+x}}\,\Theta_{CH_2}\,\Theta_H^x \qquad (6.6)$$

Modell 2 (x = 1,2)

$$\frac{dn_{CH_2}}{m\,dt} \stackrel{!}{=} 0 = k_{CH_2}\,\Theta_C\,\Theta_H^2 - 2k_{C_2H_4}\,\Theta_{CH_2}^2 - k_{CH_{2+x}}\,\Theta_{CH_2}\,\Theta_H^x \qquad (6.7)$$

Modell 3 (x = 1)

$$\frac{dn_{CH_2}}{m\,dt} \stackrel{!}{=} 0 = k_{CH_2}\,\Theta_C\,\Theta_H^2 - 2k_3\,\Theta_{CH_2}\,\Theta_{CH_3} - k_{CH_3}\,\Theta_{CH_2}\,\Theta_H \qquad (6.8)$$

$$\frac{dn_{CH_3}}{m\,dt} \stackrel{!}{=} 0 = k_{CH_3}\,\Theta_{CH_2}\,\Theta_H - 2k_3\,\Theta_{CH_2}\,\Theta_{CH_3} - k_2\,\Theta_{CH_3}\,\Theta_H \qquad (6.9)$$

Die experimentellen Ergebnisse zeigen (vgl. Abschnitte 5.2.1, 5.2.4), daß der Kettenaufbau im Vergleich zur Methanbildung sehr langsam verläuft; daher kann der zweite Term in den Gleichungen (6.6) bis (6.9) gegen den dritten Ausdruck vernachlässigt werden. Man erhält:

Modelle 1 und 2

$$\Theta_{CH_2} = \frac{k_{CH_2}}{k_{CH_{2+x}}}\,\Theta_C\,\Theta_H^{2-x} \qquad (6.10)$$

Modell 3

$$\Theta_{CH_2} = \frac{k_{CH_2}}{k_{CH_3}}\,\Theta_C\,\Theta_H$$

$$\Theta_{CH_3} = \frac{k_{CH_3}}{k_2}\,\Theta_{CH_2} = \frac{k_{CH_2}}{k_2}\,\Theta_C\,\Theta_H \qquad (6.11)$$

Mit den Gleichungen (3.9), (3.10), (3.12), (3.30) (vgl. Abschnitt 3.2.1) resultieren die Bedeckungsgrade an Kohlenmonoxid, Oberflächenkohlenstoff sowie adsorbierten Wasserstoffatomen und daraus Θ_{CH2} bzw. Θ_{CH3}, wenn man berücksichtigt, daß ausgehend vom kinetischen Modell der Methanbildung die Katalysatoroberfläche entsprechend den Adsorptionshemmtermen im Nenner der Modellgleichung (vgl. Tabelle 19) vornehmlich mit Oberflächenkohlenstoff und Wasserstoffatomen an den syntheseaktiven Zentren bedeckt ist:

$$1 = \Theta_v + \Theta_C + \Theta_H \qquad (6.12)$$

Es resultieren dann gemäß den Gleichungen (6.3) bis (6.5) folgende kinetische Modelle zur Ethanbildung:

$$r_{C_2H_6} = \frac{k\, K_C^u\, K_{CO}^v\, K_H^{(2-x)y}\, p_{CO}^{0,5u+v}\, p_{H_2}^{0,5y(2-x)}}{(1 + K_C\, p_{CO}^{0,5} + K_H\, p_{H_2}^{0,5})^w} \qquad (6.13)$$

Tabelle 21: Parameter der allgemeinen Modellgleichung (6.13)

Modell	k	x	y	u	v	Exponent CO	Exponent H_2	w
1a	k'_1	1	1	1	1	1,5	0,5	3
1b	k'_1	2	1	1	1	1,5	0	2
2a	$k'_{C_2H_4}$	1	2	2	0	1	1	4
2b	$k'_{C_2H_4}$	2	2	2	0	1	0	2
3	k'_3	1	2	2	0	1	1	4

Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k gilt gemäß den Gleichungen (6.3) bis (6.5) und (6.10), (6.11):

$$k'_1 = k_1 \frac{k_{CH_2}}{k_{CH_{2+x}}} \quad (6.14) \qquad k'_{C_2H_4} = k_{C_2H_4} \left(\frac{k_{CH_2}}{k_{CH_{2+x}}}\right)^2 \quad (6.15)$$

$$k'_3 = k_3 \frac{(k_{CH_2})^2}{k_{CH_3}\, k_2} \quad (6.16)$$

Die qualitative Diskriminierung dieser Modelle, die quantitativ wegen der hohen Meßwertstreuung der Ethanbildungsgeschwindigkeit nicht sinnvoll war, anhand des in den Abbildungen 13 bis 16 dargestellten und durch den Potenzansatz formal beschriebenen Verhaltens favorisiert Modell 2b: (a) Die Ethanbildungsgeschwindigkeit wird durch Wasserstoff gehemmt; (b) bei tiefen Temperaturen und hohen Kohlenmonoxidpartialdrücken dominiert der Adsorptionshemmterm $K_C\ p_{CO}^{0,5}$ im Nenner der Modellgleichung, da dann $K_C >> K_H$ wird (vgl. Abb. 20), so daß für den Kohlenmonoxidpartialdruck formal ein Exponent von 0 resultiert; (c) bei hohen Temperaturen nimmt die Wirkung der Adsorptionshemmterme im Nenner der Modellgleichung ab, so daß der Exponent des Kohlenmonoxidpartialdruckes formal gegen 1 geht.

Mit diesem Modell (Tabelle 19), das die Dimerisation zweier CH_2-Spezies zur olefinischen Zwischenstufe und deren Hydrierung zu Ethan postuliert, wurde die Parameterschätzung durchgeführt. Die K_i^o- und ΔH_i-Werte des Modells zur Methanbildung wurden vorgegeben (Tabelle 20) und die Aktivierungsenergie E'_{C2H4}, die mit 102 kJ/mol im Bereich des Wertes des Potenzansatzes (Gleichung (6.2)) von 81 kJ/mol liegt, bzw. der präexponentielle Faktor $k^{o'}_{C2H4}$ in transformierter Form (vgl. Abschnitt 3.2.2) durch Simultananpassung von 105 Datensätzen

über alle Temperaturen mit T_0 = 488 K ermittelt (Tabelle 20). Die Güte der Anpassung ist den Abbildungen 13 bis 16 zu entnehmen. Sie ist innerhalb der starken Streuung der Ethanbildungsgeschwindigkeiten zufriedenstellend.

7. DISKUSSION

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum Aktivitäts- und Selektivitätsverhalten des Katalysators sowie zur Kinetik und zum Mechanismus der Methan- und Ethanbildung diskutiert und mit aus der Literatur bekannten Ansichten verglichen.

7.1 Aktivitätsverhalten des eingesetzten Katalysators

Der zerkleinerte Katalysator desaktivierte im Gegensatz zum Originalpellet stark, so daß die am zerkleinerten Katalysator gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten über Referenzpunktbedingungen auf ein Bezugsaktivitätsniveau korrigiert wurden (vgl. Abschnitt 5.2.2). Die Referenzpunktbedingungen waren so gewählt, daß keine Beeinflussung der Methanbildungsgeschwindigkeiten durch Porendiffusion vorlag: Bei Charge III lag der Thielemodulus zwischen 0,13 und 0,05 für $0 \leq t \leq 350$ h und bei Charge IV zwischen 0,05 und 0,007 für $0 \leq t \leq 600$ h. Das Verhalten des Referenzpunktes in Abhängigkeit von der Gesamtsynthesezeit gibt daher den reinen Desaktivierungsvorgang wieder. Die gemäß Gleichung (5.4) durchgeführte Aktivitätskorrektur ist jedoch nur zulässig, wenn Desaktivierung und Kinetik gemäß $r_i = k(t) \cdot f(c, T)$ separabel sind. Die in der Literatur für Nickelkontakte diskutierten Desaktivierungsmechanismen für schwefelfreies Synthesegas wie Nickelpartikelsinterung, Nickelcarbid- oder $Ni(CO)_4$-Bildung (vgl. Kapitel 1.) beinhalten den Verlust an aktiven Zentren. Wenn keine Effekte wie Änderung der Aktivierungsenergie E oder der Adsorptionswärme ΔH_i hinzukommen, steckt der Zentrenverlust nur im präexponentiellen Faktor der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung,

d.h. er ist eine Funktion der Synthesezeit t. Wenn das der Fall ist, gilt für die Methanisierung, daß erstens die Methanselektivität bezogen auf die Summe der gebildeten Kohlenwasserstoffe konstant bleiben, ferner eine auf zwei verschiedene Aktivitätsniveaus bezogene Langmuir-Hinshelwood-gleichung gleiche Adsorptionskonstanten haben muß und die resultierenden Reaktionsgeschwindigkeiten über einen Faktor ineinander umrechenbar sind. Obwohl die Quasiadsorptionskonstante K_C des Modells 11 gemäß Gleichung (7.13) die von der Aktivität des Katalysators abhängigen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{H2O} und k_{CH2} enthält, wird K_C nicht beeinflußt, da die Geschwindigkeitskonstanten als Quotient k_{H2O}/k_{CH2} vorliegen, der unabhängig von der Katalysatoraktivität ist.

Die beiden vorgenannten Forderungen waren erfüllt, d.h. Kinetik und Desaktivierung konnten separiert werden:

- Die nichtlineare Parameterschätzung mit Modell 11 (Tabelle 19) lieferte für die Daten der Katalysatorcharge III (vgl. Anhang A 8.2), deren Reaktionsgeschwindigkeiten auf ein höheres Aktivitätsniveau als für Charge IV bezogen sind (vgl. Abb. 5), bei 485 K und Thielemoduli $\Phi_L \leq 1$ innerhalb der Standardabweichung der Parameter gleiche Adsorptionskonstanten wie für Charge IV (Tabelle 22).

- Die Methanselektivität bezogen auf gebildetes Methan und Ethan änderte sich unter Referenzbedingungen während der Desaktivierung der Chargen III und IV innerhalb der Meßgenauigkeit nur wenig (vgl. Abschnitt 5.2.4).

Das Originalpellet desaktivierte im Gegensatz zum zerkleinerten Katalysator nicht. Dieser Sachverhalt und der damit zusammenhängende Desaktivierungsmechanismus sollen im folgenden noch behandelt werden: Die drei oben genannten Formen der Desaktivierung von Nickelkatalysatoren werden durch Kohlenmon-

oxid aus der Gasphase oder durch Kohlenmonoxid, das auf der Katalysatoroberfläche dissoziiert vorliegt, hervorgerufen, d.h. die Desaktivierung nimmt mit steigendem Kohlenmonoxidpartialdruck zu. Die chemische Reaktion wird beim Originalpellet im Gegensatz zum zerkleinerten Kontakt stark durch Porendiffusion gehemmt (vgl. Abschnitt 6.1.2), so daß sich zwar am Poreneingang, d.h. an der äußeren Katalysatoroberfläche die Kohlenmonoxidpartialdrücke für beide Pelletgrößen nicht unterscheiden, in den Poren jedoch beim Originalpellet nur wenig Kohlenmonoxid vorliegt. Beim Originalpellet bleibt daher der Verlust an aktiven Zentren gering.

Tabelle 22: Umrechenbarkeit zweier auf unterschiedliche Aktivitätsniveaus bezogene Katalysatorchargen

T = 485 K	p_{tot} = 20 bar		d_p = 1,4 mm	
Charge	$\frac{k}{mol/g\ h}$	$\frac{K_C}{bar^{-0,5}}$	$\frac{K_H}{bar^{-0,5}}$	k_{III}/k_{IV}
IV	0,042 ($\pm$ 0,003)	19,2 ($\pm$ 1,6)	0,83 ($\pm$ 0,09)	-
III	0,12 ($\pm$ 0,035)	13,0 ($\pm$ 3,7)	0,51 ($\pm$ 0,21)	2,86

Als Mechanismus der Desaktivierung ist die Nickelpartikelsinterung wahrscheinlich, da ein Austragen von Nickel über Tetracarbonylbildung selbst bei 473 K und einem Kohlenmonoxidpartialdruck von 1 bar bei einem $Ni(CO)_4$-Partialdruck von $6 \cdot 10^{-7}$ bar gemäß Gleichung (1.5) unwahrscheinlich ist. Auch eine Kohlenstoffabscheidung bzw. Umwandlung von aktiven in inaktiven Oberflächenkohlenstoff ist wegen des hohen Wasserstoff-/Koh-

lenmonoxidverhältnisses und der niedrigen Reaktionstemperatur nicht begünstigt /28,90,93,94/. Schließlich konnte Shen et al. /31/ zeigen, daß die Desaktivierung von Ni/Al_2O_3-Katalysatoren im Temperaturbereich von 400 bis 700 K durch Nickelpartikelsinterung hervorgerufen werden kann. Sie postulierten einen Mechanismus, der die Bildung von Nickeltetracarbonyl, Diffusion dieser Spezies durch die Gasphase und/oder über die Katalysatoroberfläche und anschließendem Zerfall des Tetracarbonyls an Nickelzentren in der Nähe des ursprünglichen Zentrums beinhaltet oder aber auch bei hohen Kohlenmonoxidpartialdrücken zum Austragen des Nickeltetracarbonyls aus dem Katalysator führt. Sichere Betriebsbedingungen, um konstante katalytische Aktivität zu erreichen, waren abhängig von Temperatur und Kohlenmonoxidpartialdruck und unabhängig vom Wasserstoffpartialdruck. Bedingungen, für die der $Ni(CO)_4$-Gleichgewichtspartialdruck gemäß Gleichung (1.5) weniger als ca. 10^{-11} bar betrug, führten nicht mehr zu einer Desaktivierung der Ni/Al_2O_3-Kontakte. Die Desaktivierung nimmt nach diesem Mechanismus mit steigender Temperatur ab, weil sich das $Ni(CO)_4$-Gleichgewicht in Richtung 4 Ni + CO verschiebt.

7.2 Selektivitätsverhalten des eingesetzten Katalysators

Der eingesetzte Ni/Al_2O_3-Katalysator produziert mit hoher Selektivität Methan und Wasser (vgl. Abschnitte 5.2.1, 5.2.4). Die Bildung von Kohlendioxid ist, wie die eigenen Ergebnisse gezeigt haben, bei hohen Wasserstoffpartialdrücken gering, d.h. die Methanselektivität wird dann nur durch die Kohlenwasserstoffbildung beeinflußt. Dies steht in Übereinstimmung mit Untersuchungsergebnissen zum Reaktionsmechanismus der Methansynthese (vgl. Abschnitt 2.1.4), da gemäß dem Oberflächencarbidmechanismus B, der aus der Kohlenmonoxiddissoziation gebildete Oberflächensauerstoff bei Wasserstoffüberschuß selektiv zu Wasser hydriert und nicht mit Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid oxidiert wird /89,95/. Bei konstantem Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck nimmt die Methanselektivität be-

zogen auf insgesamt umgesetztes Kohlenmonoxid mit steigendem Wasserdampfpartialdruck ab, da die Kohlendioxidbildung zunimmt (vgl. Tabelle 15). Weil Methan- und Ethanbildung durch Wasserdampf nicht beeinflußt werden (vgl. Abschnitt 5.2.3), liegt die Vermutung nahe, daß Kohlendioxid nicht (nur) auf der Nickeloberfläche des Katalysators, die für die Kohlenwasserstoffsynthese aktiv ist, durch Oxidation molekular adsorbierten Kohlenmonoxids mit Oberflächensauerstoff gebildet wird (vgl. Mechanismus B, Abschnitt 2.1.4). Wie Grenoble und Amenomiya /164,165/ gezeigt haben, kann Kohlenmonoxid auch mit Wasserdampf, der am Aluminiumoxid adsorbiert ist, zu Kohlendioxid reagieren.

Die Bildung des Nebenprodukts Ethan (und höherer Kohlenwasserstoffe) bei der Methanisierung wurde auch in anderen Untersuchungen beobachtet /38,91,107,116/. Dabei wurden die gleichen Abhängigkeiten der Methanselektivität bezogen auf gebildete Kohlenwasserstoffe von den Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücken sowie der Temperatur wie in dieser Arbeit für den porendiffusionsfreien Bereich gefunden (vgl. Abschnitt 5.2.4, Abb. 18,19). Aus den kinetischen Modellgleichungen für die Methan- und Ethanbildung (Tabellen 19,20) ergibt sich für die Methanselektivität bezogen auf die Summe des gebildeten Methans und Ethans:

$$S^{KW}_{CH_4} = \frac{100}{1 + 2\,\dfrac{k'_{C_2H_4}\,K_C\,p_{CO}^{0,5}}{k_{CH_2}\,K_H^2\,p_{H_2}}\,(1 + K_C\,p_{CO}^{0,5} + K_H\,p_{H_2}^{0,5})} \qquad (7.1)$$

Die Abhängigkeit der Methanselektivität von den Partialdrükken und der Temperatur wird richtig beschrieben, wie der in den Abbildungen 17 und 18 dargestellte Vergleich zwischen gemessenen und nach Gleichung (7.1) berechneten Selektivitäten zeigt. Die z.T. systematischen Abweichungen zwischen gemesse-

nen und berechneten Werten sind darauf zurückzuführen, daß die in Gleichung (7.1) enthaltenen Parameter Mittelwerte sind, die durch die Anpassung der Geschwindigkeiten der Methan- und Ethanbildung über alle Temperaturen bestimmt wurden. Die Methanselektivität nimmt mit steigendem Wasserstoffpartialdruck oder, da das K_C/K_H^2-Verhältnis in Gleichung (7.1) wegen $\Delta H_C > 2\ \Delta H_H$ (vgl. Tabelle 20) kleiner wird und k'_{C2H4}/k_{CH2} wegen $E'_{C2H4} \simeq E_{CH2}$ konstant bleibt, bei höheren Temperaturen zu. Im Sinne des Reaktionsmechanismus (vgl. Abschnitt 7.4) tritt in beiden Fällen die dissoziative Wasserstoffadsorption in stärkere Konkurrenz zur Kohlenmonoxiddissoziation, was zur Erhöhung des Wasserstoff-/Kohlen(wasser)stoffverhältnisses auf dem Katalysator führt, so daß die Hydrierung der im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt gebildeten CH_2-Spezies zu Methan gegenüber der Polymerisation dieser Spezies zu höheren Kohlenwasserstoffen begünstigt wird.

7.3 Mechanismus der Methan- und Ethanbildung

Aufgrund der durchgeführten statistischen Diskriminierung kinetischer Modelle kann ein Mechanismus zur Synthese von Kohlenwasserstoffen, der nach Vorstellungen von Vlasenko /34/ und Vannice /87/ über CH_nO-Zwischenstufen führt (vgl. Mechanismus A, Abschnitt 2.1.4), ausgeschlossen werden. Die ermittelte Methan- und Ethanbildungskinetik (Tabelle 19) geht vielmehr von einem Mechanismus aus, der mit dem heute weitgehend akzeptierten Oberflächencarbidmechanismus B (vgl. Abschnitt 2.1.4) zur Methanbildung und Polymerisationsmechanismus C (vgl. Abschnitt 2.1.5) zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe in Einklang steht. Der in dieser Arbeit aufgestellte und nachfolgend gezeigte Reaktionsmechanismus wird anschliessend mit bekannten Ansichten aus der Literatur verglichen.

Mechanismus zur Methan-, Ethan- und Wasserbildung

$$CO_g + 2\,* \xrightleftharpoons{K_{CO,D}} C_{ad} + O_{ad} \qquad (7.2)$$

$$H_{2,g} + 2\,* \xrightleftharpoons{K_{H_2,D}} 2\,H_{ad} \qquad (7.3)$$

$$C_{ad} + 2\,H_{ad} \xrightarrow[RDS]{k_{CH_2}} CH_{2,ad} + 2\,* \qquad (7.4)$$

$$CH_{2,ad} + 2\,H_{ad} \xrightarrow{k_{CH_4}} CH_{4,g} + 3\,* \qquad (7.5)$$

$$CH_{2,ad} + CH_{2,ad} \xrightarrow{k_{C_2H_4}} C_2H_{4,ad} \qquad (7.6)$$

$$C_2H_{4,ad} + 2\,H_{ad} \xrightarrow{k_{C_2H_6}} C_2H_{6,g} + 4\,* \qquad (7.7)$$

$$O_{ad} + 2\,H_{ad} \xrightarrow{k_{H_2O}} H_2O_g + 3\,* \qquad (7.8)$$

Die nach den Reaktionsschritten (7.4), (7.5), (7.7), (7.8) angenommene Simultanreaktion dreier Oberflächenspezies ist statistisch gesehen sehr unwahrscheinlich. Diese Reaktionen können auch mit einem an zwei (für C_2H_4 drei) Zentren gebundenen Zwischenkomplex, der durch Anlagerung von zunächst nur einem Wasserstoffatom entsteht, beschrieben werden. Für die Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs und -sauerstoffs gilt beispielsweise:

$$C_{ad} + H_{ad} \xrightleftharpoons{K_{CH}} [C - H]_{ad} \qquad (7.9)$$

$$[C - H]_{ad} + H_{ad} \xrightarrow[RDS]{k'_{CH_2}} CH_{2,ad} + 2\ * \qquad (7.10)$$

$$O_{ad} + H_{ad} \rightleftharpoons [O - H]_{ad} \qquad (7.11)$$

$$[O - H]_{ad} + H_{ad} \xrightarrow{k'_{H_2O}} H_2O_g + 3\ * \qquad (7.12)$$

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) ist jetzt nicht mehr die Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen gemäß Reaktion (7.4), sondern die Hydrierung der an zwei Zentren gebundenen CH-Zwischenstufe mit einem adsorbierten Wasserstoffatom gemäß Reaktion (7.10), so daß insgesamt wieder drei Zentren am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt beteiligt sind.

Im Reaktionsschema wird die direkte Dissoziation von Gasphasenkohlenmonoxid an zwei Oberflächenzentren (Reaktion (7.2)) analog der dissoziativen Wasserstoffadsorption (Reaktion (7.3)) und nicht aus zunächst molekular adsorbiertem Kohlenmonoxid postuliert (vgl. Mechanismus B, Abschnitt 2.1.4). Die Parameterschätzung zeigte, daß die Berücksichtigung eines Adsorptionshemmterms $K_{CO}\ p_{CO}$ im Nenner der Modellgleichung 11 (Tabelle 19) keine Verbesserung der Anpassung ergab. Vielmehr lief der Wert des Parameters K_{CO} gegen Null, d.h., daß Kohlenmonoxid offensichtlich für Temperaturen oberhalb 450 K an Plätzen, wo es dissoziiert (Nickelensembles), nicht molekular adsorbiert in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Untersuchungen /35,56,102,103/. Zwar ist bekannt, daß Oberflächenkohlenstoff und molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid nebeneinander auf der Katalysatoroberfläche vorliegen /38,84/, doch sind die Zentren mit molekular adsorbiertem Kohlenmon-

oxid inert für die Methansynthese /88,93,94/ und brauchen daher bei der Erstellung der kinetischen Gleichung nicht berücksichtigt zu werden.

Modellgleichung 11 geht weiterhin von der Annahme aus, daß die Katalysatoroberfläche an den syntheseaktiven Zentren nicht mit adsorbierten Sauerstoffatomen und CH_x-Spezies ($x = 1-3$), sondern hauptsächlich mit Oberflächenkohlenstoff und adsorbierten Wasserstoffatomen bedeckt ist (vgl. Abschnitt 7.4). Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen zahlreicher Veröffentlichungen (vgl. Abschnitt 2.1.4) /38,89,91,93,94,109/.

Ferner geht Modell 11 davon aus, daß die Kohlenmonoxiddissoziation gemäß Reaktion (7.2) als Gleichgewichtsreaktion zu betrachten ist. Dieser Punkt ist in der Literatur umstritten. Von den meisten Autoren wird diese Reaktion als irreversibel betrachtet /35,55,89,103/, von Bell et al. /36,115/ hingegen wird sie als Gleichgewichtsreaktion angesehen.

Im Gegensatz zu der oft vertretenen Meinung, die Kohlenmonoxiddissoziation ohne Wasserstoffbeteiligung sei der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Methanisierung /93,94,95,98, 100/, postuliert Modell 11 die Hydrierung des Oberflächenkohlenstoffs gemäß Reaktion (7.4) oder (7.10) als langsamsten Schritt; dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Happel /89/. Die Reaktion führt direkt über CH_2-Spezies zu Methan, d.h. am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt und der Folgereaktion sind zwei Wasserstoffatome, nach Happel /89/ jedoch Wasserstoffmoleküle beteiligt.

Mechanismusvorstellungen nach Gardner, Sughrue und Goodman /84,92,112-114/ und Chu, Harriott /154,155/, die eine Folge von zwei irreversiblen Schritten, und zwar Kohlenmonoxiddissoziation gefolgt von der Hydrierung des gebildeten Oberflächenkohlenstoffs annehmen, von denen je nach den experi-

mentellen Bedingungen der eine oder andere Schritt limitierend ist, sind zumindest unter den in der vorliegenden Arbeit herrschenden Bedingungen zu verwerfen. Die aus diesen Mechanismen abgeleiteten kinetischen Modelle (vgl. Abschnitt 3.2.1) mußten im Rahmen der Modelldiskriminierung verworfen werden (vgl. Abschnitt 6.3.1).

Die -wie erläutert- in geringen Konzentrationen vorliegenden CH_x-Oberflächenspezies (x = 1-3), bei denen es sich aufgrund des aufgestellten Reaktionsmechanismus um CH_2-Spezies handelt, übereinstimmend mit experimentellen Ergebnissen von Happel /89/, können gemäß Reaktion (7.5) zu Methan hydriert werden. Ferner können diese Carbenspezies in Übereinstimmung mit einem Vorschlag von Rautavuoma /117,118/ gemäß Reaktion (7.6) zu adsorbiertem Ethylen dimerisieren, das dann nach Reaktion (7.7) rasch zu Ethan hydriert wird. Auch Experimente von Brady /107/ haben gezeigt, daß bei Abwesenheit von Wasserstoff diese Dimerisationsreaktion stattfinden kann (vgl. Abschnitt 2.1.5). Allerdings postulieren Brady /107/ wie auch Sachtler, Biloen, Bell /36,39,105/ bei Gegenwart von Wasserstoff zunächst die Bildung von CH_3-Spezies, die dann mit CH_2-Spezies reagieren. Die Dimerisation von CH_2-Spezies dürfte aber energetisch günstiger sein als die Reaktion $CH_{2,ad} + CH_{3,ad}$, weil Berechnungen zu den Bindungsverhältnissen an Nickel dieser Carbenzwischenstufe einen stark radikalischen Charakter zuweisen /166/; d.h. die Aktivierungsenergie der Kombination zweier CH_2-Spezies ist gering.

Gezielte Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrierung des Oberflächensauerstoffs gemäß den Reaktionen (7.8) oder (7.11), (7.12) sind nur in geringem Umfang durchgeführt worden. Savchenko und Dadayan /167,168/ postulieren, daß adsorbierter Sauerstoff mit adsorbiertem Wasserstoff über eine an einem aktiven Zentrum gebundene OH-Zwischenstufe zu Wasser hydriert wird, während nach den Mechanismusvorstellungen dieser Arbeit die Hydrierung nur über eine an zwei Zentren ad-

sorbierte OH-Spezies gemäß den Reaktionen (7.12) und (7.11) als Alternative zur simultanen Hydrierung des Oberflächensauerstoffs mit zwei adsorbierten Wasserstoffatomen (Reaktion (7.8)) möglich ist.

7.4 Kinetik der Methan- und Ethanbildung

In diesem Abschnitt werden zunächst einige Hinweise zur Modellableitung gegeben. Anschließend wird ein Vergleich der ermittelten Modellgleichungen mit in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen zur Methan- und Ethanbildungskinetik durchgeführt.

Um ausgehend von dem im vorhergehenden Abschnitt aufgestellten Reaktionsschema die durch Parameterschätzung und Modelldiskriminierung ausgewählten kinetischen Modelle 11 und 2b zur Methan- und Ethanbildung (vgl. Tabelle 19) zu erhalten, sind folgende Punkte zu beachten (vgl. Abschnitte 3.2.1 und 6.3.2): (a) Die Katalysatoroberfläche ist nur mit Wasserstoffatomen und Kohlenstoff bedeckt, so daß in der Summe der Bedeckungsgrade der Gleichung (3.31) Θ_O und Θ_{CO} wegfallen; (b) die wahren Adsorptionskonstanten $K_{CO,D}$ bzw. $K_{H2,D}$ der Reaktionen (7.2), (7.3) und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{CH2} der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (7.4) sind in die Gleichungen (3.10) bzw. (3.12) und (3.30), (3.27) anstelle von $K_1 K_{CO}$ bzw. $K_2 K_{H2}$ und k_{11} einzusetzen. Nach Kombination der ersten drei Gleichungen mit Gleichung (3.31) gilt für die Bedeckungsgrade an Oberflächenkohlenstoff, adsorbierten Wasserstoffatomen und freien Oberflächenplätzen unter Einführung der Quasiadsorptionskonstanten K_C und K_H:

$$\Theta_C = \left(\frac{k_{H_2O}}{k_{CH_2}} K_{CO,D}\right)^{0,5} p_{CO}^{0,5} \Theta_v = K_C p_{CO}^{0,5} \Theta_v \qquad (7.13)$$

$$\Theta_H = (K_{H_2,D})^{0,5} \; p_{H_2}^{0,5} \; \Theta_v = K_H \; p_{H_2}^{0,5} \; \Theta_v \qquad (7.14)$$

$$\Theta_v = \frac{1}{1 + K_C \; p_{CO}^{0,5} + K_H \; p_{H_2}^{0,5}} \qquad (7.15)$$

Modell 11 zur Methanbildung resultiert dann aus Gleichung (3.27), Modell 2b zur Ethanbildung aus den Gleichungen (6.4) und (6.10), wobei für beide Modelle x = 2 einzusetzen ist.

Das ermittelte Modell 11 zur Methanbildung wird durch den allgemein formulierten Langmuir-Hinshelwood-Ansatz, der als Ergebnis der Auswertung der in der Literatur diskutierten Modelle mit Adsorptionshemmtermen und Potenzansätze erhalten wurde (vgl. Abschnitt 2.2.4, Gleichung (2.28)), abgedeckt. Modell 11 ist daher in der Lage, die Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit vom Kohlenmonoxid-, Wasserstoffpartialdruck und der Temperatur über einen großen Bereich der experimentellen Bedingungen geschlossen zu beschreiben. Modell 11 enthält keine Abhängigkeit von den Produktpartialdrücken, was mit den Ergebnissen zahlreicher anderer Autoren übereinstimmt (vgl. Abschnitt 2.2.3), da die kinetischen Messungen bei hohen Wasserstoff-/Wasserdampfverhältnissen durchgeführt wurden (vgl. Abschnitt 5.2.3). Ferner existieren für Modell 11 Maxima im Kohlenmonoxid- und auch Wasserstoffpartialdruck, was für eine Oberflächenreaktion zwischen zwei verschiedenen Gasen, die um dieselben Oberflächenzentren in konkurrierender Adsorption stehen, typisch ist. Die Lage der Maxima ist gegeben durch:

$$p_{CO}^{Max} = \left(\frac{1 + K_H \; p_{H_2}^{0,5}}{2 \; K_C}\right)^2 \qquad (7.16)$$

$$p_{H_2}^{Max} = \left(\frac{1 + K_C\, p_{CO}^{0,5}}{0,5\, K_H}\right)^2 \qquad (7.17)$$

Das Maximum im Kohlenmonoxidpartialdruck verschiebt sich mit steigendem Wasserstoffpartialdruck oder steigender Temperatur, da die Quasiadsorptionskonstante K_C wegen $\Delta H_C > \Delta H_H$ (vgl. Tabelle 20) stärker als K_H abnimmt, zu höheren Kohlenmonoxidpartialdrücken in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen von Lee, van Doesburg /8,9/ und dieser Arbeit (vgl. Abschnitt 5.2.3). Das beobachtete Abflachen des Maximums mit steigender Temperatur (vgl. Abschnitt 5.2.3) ist nach Modell 11 mit abnehmender Wirkung der Adsorptionshemmterme erklärbar und führt bei sehr hohen Temperaturen zu seinem Verschwinden, so daß die Methanbildungsgeschwindigkeit proportional $p_{CO}^{0,5}$ wird (vgl. Abschnitt 2.2). Maxima im Wasserstoffpartialdruck konnten experimentell nicht gefunden werden, da sie wegen $K_C/K_H \geq 10$ im untersuchten experimentellen Bereich selbst für kleine Kohlenmonoxidpartialdrücke bei sehr hohen Wasserstoffpartialdrücken liegen, wie folgendes mit den Daten der Tabellen 19 und 20 berechnetes Beispiel zeigt:

$T = 557$ K

$K_C = 5,1$ bar$^{-0,5}$

$K_H = 0,51$ bar$^{-0,5}$

$p_{CO} = 10^{-3}$ bar

$p_{H_2}^{Max} = 21$ bar

Das kinetische Modell 11 zur Methanbildung stimmt mit dem Modell von Rautavuoma /117,118/, der die Kinetik der Fischer-Tropsch-Synthese an Cobalt untersuchte, bis auf den dort fehlenden Adsorptionshemmterm für Wasserstoff überein (vgl. Tabelle 3), da beiden Modellen der gleiche Reaktionsmechanismus

und geschwindigkeitsbestimmende Schritt zugrunde liegen. Inoue /132/ findet folgendes Modell (vgl. Tabelle 3):

$$r_{CH_4} = \frac{k\, p_{CO}^{0,5}\, p_{H_2}}{(1 + K_{CO}\, p_{CO})}$$

Auch er nimmt analog Rautavuoma und Ergebnissen dieser Arbeit reversible Kohlenmonoxiddissoziation an. Oberflächenkohlenstoff und -sauerstoff reagieren nach seiner Modellvorstellung jedoch mit Gasphasenwasserstoff und die Oberfläche ist weitgehend mit Kohlenmonoxid bedeckt. Beide Modelle können aber im Gegensatz zu Modell 11 und zur allgemeinen Modellgleichung (2.28), die aus der Auswertung der Literatur resultierte, keine Hemmung der Methanbildungsgeschwindigkeit durch Wasserstoff erklären.

Van Meerten et al. /169/ fanden erst kürzlich einen kinetischen Ansatz zur Beschreibung der Methanisierung an einem Ni/SiO_2-Trägerkatalysator als geeignet, der dem in dieser Arbeit postulierten Modell 15 ohne den Hemmterm für molekulare Kohlenmonoxidadsorption entspricht (vgl. Tabelle 5 und Gleichung (3.40)). Modell 15 geht von einer Kohlenmonoxiddissoziation aus und nimmt die Reaktion einer CH-Spezies mit einem adsorbierten Wasserstoffatom als geschwindigkeitsbestimmend an. Die Modelldiskriminierung (Abschnitt 6.3.1) hat jedoch gezeigt, daß sämtliche Varianten des Modells 15 hinsichtlich der Zahl sowie der möglichen Kombinationen der Adsorptionshemmterme im Nenner der Gleichung (3.40) zu verwerfen sind.

Sughrue und Bartholomew /112-114/ fanden ein Minimum im Wasserstoffexponenten eines Potenzansatzes $r_{CH4} = k\, p_{CO}^{n}\, p_{H2}^{m}$ in Abhängigkeit von der Temperatur:

$m\text{-}H_2$ = 1 bei 473 K und ab 573 K

$m\text{-}H_2$ = 0,7 bei 523 K

Ferner sank die Aktivierungsenergie von 135 auf 70 kJ/mol mit steigender Temperatur ab. Sie postulierten ein komplexes Modell, das für 475 bis 525 K die Wasserstoffadsorption, für 525 bis 575 K die Kohlenmonoxiddissoziation und Kohlenstoffhydrierung und ab 575 K die Kohlenstoffhydrierung als geschwindigkeitsbestimmend annimmt. Das Minimum im Wasserstoffexponenten des Potenzansatzes läßt sich anhand des in dieser Arbeit ermittelten Modells 11 damit erklären, daß die Wirksamkeit des Wasserstoffhemmterms im Nenner der Modellgleichung bei tiefen Temperaturen wegen $K_C >> K_H$ gering ist, d.h. ein Wasserstoffexponent von 1 resultiert. Mit steigender Temperatur fällt wegen der schwächeren Temperaturabhängigkeit von K_H als K_C (vgl. Tabelle 20) der Wasserstoffhemmterm stärker ins Gewicht, d.h. der Wasserstoffexponent des Potenzansatzes wird kleiner 1. Bei sehr hohen Temperaturen ist die Methanbildung durch die Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorptionshemmterme nicht mehr gehemmt und der Nenner nimmt den Wert 1 an, so daß der Wasserstoffexponent wieder ansteigt. Form und Lage dieses Wasserstoffexponentenminimums in Abhängigkeit von der Temperatur werden vom K_C-/K_H-Größenverhältnis, der Temperaturabhängigkeit dieser Konstanten sowie den gewählten Wasserstoff- und Kohlenmonoxidpartialdruckbereichen beeinflußt. Das Absinken der Aktivierungsenergie des Potenzansatzes mit steigender Temperatur ist darauf zurückzuführen, daß sich bei tiefen Temperaturen und hohen Kohlenmonoxidpartialdrücken das Modell 11 wegen $K_C\ p_{CO}^{0,5} >> 1 + K_H\ p_{H2}^{0,5}$ zu

$$r_{CH_4} = k_{CH_2} \frac{K_H^2}{K_C^2} \frac{p_{H_2}}{p_{CO}} = k'_{CH_2}\ p_{H_2}\ p_{CO}^{-1}$$

und bei sehr hohen Temperaturen wegen $1 >> K_H\ p_{H_2}^{0,5} + K_C\ p_{CO}^{0,5}$ zu

$$r_{CH_4} = k_{CH_2}\ K_C\ K_H^2\ p_{CO}^{0,5}\ p_{H_2} = k''_{CH_2}\ p_{CO}^{0,5}\ p_{H_2}$$

vereinfacht. Das hat zur Folge, daß die scheinbare Aktivierungsenergie des Exponentialansatzes mit den Daten der Tabelle 20 von $E'_{app} = E_{CH2} + 2\ \Delta H_H - 2\ \Delta H_C = 155$ kJ/mol auf minimal $E''_{app} = E_{CH2} + \Delta H_C + 2\ \Delta H_H = 30$ kJ/mol, nach Sughrue et al. /112-114/ und Polizzotti /147/ von 135 auf 70 kJ/mol abnimmt.

Nach Palmer, Polizzotti und Goodman /91,97,147/ lief die Methanbildungsgeschwindigkeit mit steigendem Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnis durch ein Maximum, wobei der Gesamtdruck der Summe aus Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdruck entsprach und die Temperatur konstant gehalten wurde. Die Umformung des Modells 11 ergibt:

$$p_{tot} = p_{CO} + p_{H_2} \qquad p_{CO} = \frac{p_{tot}}{1+n}$$

$$n = p_{H_2}/p_{CO} \qquad p_{H_2} = \frac{n\ p_{tot}}{1+n}$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_{CH_2}\ K_C\ K_H\ n}{(((n+1)/p_{tot})^{0,5} + K_C + K_H\ n^{0,5})^3} \qquad (7.18)$$

Bei tiefen Temperaturen und nicht zu kleinen Gesamtdrücken wird K_C der größte Term im Nenner und die Methanbildungsgeschwindigkeit nimmt proportional n zu. Bei sehr großen n-Werten geht der Nenner gegen $n^{1,5}$ und die Methanbildungsgeschwindigkeit wird insgesamt proportional $n^{-0,5}$, d.h. läuft in Abhängigkeit von n durch ein Maximum. Physikalisch gesehen ist bei kleinen n-Werten die Oberfläche überwiegend mit Oberflächenkohlenstoff bedeckt. Mit steigenden n-Werten konkurriert der Wasserstoff immer stärker mit dem Kohlenmonoxid um die aktiven Zentren. Die Reaktionsgeschwindigkeit, die dem Bedeckungsgrad an Oberflächenkohlenstoff und adsorbierten Was-

serstoffatomen proportional ist, steigt an. Bei sehr hohen n-Werten drängt die schwache Wasserstoffadsorption die dissoziative Kohlenmonoxidadsorption soweit zurück, daß die Reaktionsgeschwindigkeit wieder abnimmt. Die Lage des Maximums ist bei konstanter Temperatur abhängig vom Gesamtdruck und wird für sehr kleine Gesamtdrücke schon bei kleinen n-Werten erreicht /91,97,147/. Das gleiche gilt für hohe Temperaturen bei konstantem Gesamtdruck, da K_C stärker als K_H abnimmt, d.h. die Wasserstoffadsorption in stärkere Konkurrenz zur Kohlenmonoxidadsorption tritt.

Kinetische Ergebnisse zur Ethanbildung durch Nickel katalysiert sind aus der Literatur nicht bekannt. Lediglich bei der Fischer-Tropsch-Synthese wurde an einem Cobaltkatalysator die Ethanbildung untersucht. Sie steigt mit zunehmendem Wasserstoffpartialdruck an und fällt mit dem Kohlenmonoxidpartialdruck (vgl. Rautavuoma /117,118/), während bei dem hier vorliegenden Modell 2b zur Ethanbildung (vgl. Tabelle 19) höchstens ein Plateau bei hohen Kohlenmonoxidpartialdrücken erreicht und keine positive Wasserstoffabhängigkeit erhalten wird. Eine Erklärung hierfür kann auf der Basis des erweiterten Reaktionsschemas der Methanisierung entsprechend dem Polymerisationsmechanismus C (vgl. Abschnitt 2.1.5) mit der Polymerisationskonstanten k_P, der Kettenabbruchkonstanten k_T für Paraffine und der Desorptionskonstanten k_D für Olefine mit x = y = 2 erhalten werden. Für die Ethanbildungsgeschwindigkeit gilt dann nach Anwendung der Quasistationarität auf die C_2H_4-Oberflächenspezies:

$$r_{C_2H_6} = k_T \, \Theta_{C_2H_4} \Theta_H^2 = \frac{k_T \, k_P \, \Theta_{CH_2}^2 \, \Theta_H^2}{k_P \, \Theta_{CH_2} + k_T \, \Theta_H^2 + k_D} \qquad (7.19)$$

Im Falle der Methanisierung an einem typischen Methanisierungskatalysator wie Nickel gilt wegen des hohen Wasserstoff-/

Kohlenmonoxidverhältnisses und der geringen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $k_T\ \Theta_H^2 >> k_P\ \Theta_{CH2} + k_D$, so daß Modell 2b (Tabelle 19), dessen Ableitung in Abschnitt 6.3.2 beschrieben wurde, resultiert. Bei der oben erwähnten Fischer-Tropsch-Synthese gilt wegen des niedrigen Wasserstoff-/Kohlenmonoxidverhältnisses und der hohen Kettenwachstumswahrscheinlichkeit $k_P\ \Theta_{CH2} + k_D >> k_T\ \Theta_H^2$. Der Bedeckungsgrad Θ_{CH2} ist gemäß der CH_2-Bilanz (Gleichung (6.7) mit x = 2) proportional $\Theta_C^{0,5}\ \Theta_H$, wenn man die Abreaktion der Carbenspezies zu Methan näherungsweise vernachlässigt. Da wegen des hohen Kohlenmonoxidpartialdruckes $\Theta_C \longrightarrow 1$ gilt und dann gemäß den Gleichungen (7.14), (7.15) $\Theta_H = K\ (p_{H2}/p_{CO})^{0,5}$ wird, erhält man das weiter oben bei der Fischer-Tropsch-Synthese beschriebene Verhalten der Ethanbildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Partialdrücken:

$$r_{C_2H_6} = \frac{k'_{C_2H_6}\ p_{H_2}^2}{k'_P\ p_{H_2}^{0,5}\ p_{CO}^{1,5} + k_D\ p_{CO}^2} \qquad (7.20)$$

7.5 Analyse der Parameter der kinetischen Modelle zur Methan- und Ethanbildung

In diesem Abschnitt wird zunächst überprüft, inwieweit den Standardentropien ΔS° und -enthalpien ΔH° der Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption, die aus den Adsorptionsgleichgewichtskonstanten der ermittelten kinetischen Modelle resultieren, eine physikalische Bedeutung zukommt, d.h. ob die entwickelten Modellvorstellungen gerechtfertigt sind. Ferner werden die Aktivierungsenergien der kinetischen Modelle zur Methan- und Ethanbildung mit aus der Literatur bekannten Daten verglichen.

Unter Verwendung zweier limitierender Modellvorstellungen -lokalisierte Langmuiradsorption und zweidimensionales Gas-

zur Beschreibung dissoziativer Zweizentrenadsorption hat Vannice /170/ folgende Regeln, die in einer früheren Arbeit von Boudart /171/ für assoziative Adsorption aufgestellt wurden, für die Standardentropie ΔS^o und -enthalpie ΔH^o bestätigt (Standardzustand 298 K, 1 bar):

Regel A

Die Standardentropie der Adsorption muß negativ und kleiner als die Standardgesamtentropie des Gasphasenmoleküls S_g^o sein:

$$0 < -\Delta S^o < S_g^o \quad \text{in J/mol K} \tag{7.21}$$

Regel B

Ferner sollte die Entropieänderung zwischen einem Minimalwert, der bei Betrachtung verschiedener zweidimensionaler Gase erhalten wird, und einem empirischen Maximalwert, der sich aufgrund eines Kompensationseffektes zwischen Adsorptionsentropie und -enthalpie ergibt, liegen:

$$41{,}8 \leq -\Delta S^o \leq 51 - 5{,}8\ \Delta H^o \quad \text{in kJ/mol} \tag{7.22}$$

Um diese Regeln anwenden zu können, müssen zunächst die wahren Adsorptionswärmen $\Delta H_{i,D}^o$ und Haftkoeffizienten $K_{i,D}^o$ der dissoziativen Kohlenmonoxid- und Wasserstoffadsorption aus den Gleichungen (7.13) und (7.14) unter Berücksichtigung der exponentiellen Temperaturabhängigkeit der Modellparameter k_{CH2}, k_{H2O}, K_C und K_H ermittelt werden:

$$K_{CO,D}^o = (K_C^o)^2 \frac{k_{CH_2}^o}{k_{H_2O}^o} \tag{7.23}$$

$$K_{H_2,D}^o = (K_H^o)^2 \tag{7.24}$$

$$\Delta H^{\circ}_{CO,D} = 2\,\Delta H_C + E_{CH_2} - E_{H_2O} \qquad (7.25)$$

$$\Delta H^{\circ}_{H_2,D} = 2\,\Delta H_H \qquad (7.26)$$

Da für die wahre Adsorptionsgleichgewichtskonstante

$$K_{i,D} = \exp\,(-\Delta H^{\circ}_{i,D}/RT)\,\exp\,(\Delta S^{\circ}_{i,D}/R) \qquad (7.27)$$

gilt, ist die Standardenthalpie der Adsorption durch die Gleichungen (7.25) und (7.26) beschrieben. Die Standardentropie der Adsorption erhält man durch Vergleich von Gleichung (7.27) mit (7.23) und (7.24):

$$\Delta S^{\circ}_{CO,D} = R \ln K^{\circ}_{CO,D} = R\,(2 \ln K^{\circ}_{C} + \ln (k^{\circ}_{CH_2}/k^{\circ}_{H_2O})) \qquad (7.28)$$

$$\Delta S^{\circ}_{H_2,D} = R \ln K^{\circ}_{H_2,D} = 2\,R \ln K^{\circ}_{H} \qquad (7.29)$$

Mit den Werten der Parameterschätzung (Tabelle 20) wurden $\Delta H^{\circ}_{i,D}$ und $\Delta S^{\circ}_{i,D}$ berechnet (Tabelle 23), wobei für die Ermittlung der Adsorptionswärme und -entropie der Kohlenmonoxiddissoziation folgende Ergebnisse berücksichtigt wurden: Da die Bedeckung der Katalysatoroberfläche mit adsorbierten Sauerstoffatomen unter Synthesebedingungen sehr gering ist (vgl. Abschnitte 7.3, 7.4), muß wegen Gleichung (3.30) $k_{H2O} >> k_{CH2}$ gelten. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Wasserbildung k_{H2O}, d.h. präexponentieller Faktor k°_{H2O} und Aktivierungsenergie E_{H2O} gehen bei der Bestimmung von $\Delta H^{\circ}_{CO,D}$ und $\Delta S^{\circ}_{CO,D}$ gemäß den Gleichungen (7.25) und (7.28) mit ein, sind aber mit der Parameterschätzung nicht bestimmbar. Savchenko und Dadayan /167,168/ geben für die Umsetzung von adsorbiertem Sauerstoff mit Wasserstoff an Nickel gemäß Reaktion (7.8) eine scheinbare Aktivierungs-

energie von 56 kJ/mol an, die noch die Adsorptionswärme der dissoziativen Wasserstoffadsorption enthält. Im untersuchten Kohlenmonoxidpartialdruck-, Wasserstoffpartialdruck- und Temperaturbereich schwankt der Gesamtbedeckungsgrad der adsorbierten Kohlenstoff- und Wasserstoffatome, der nach den Gleichungen (7.13) bis (7.15) berechnet wurde, zwischen 0,56 und 0,96. Die aus Adsorptionsmessungen ermittelte Wasserstoffadsorptionswärme liegt in diesem Bereich der Oberflächenbedekkungsgrade im Mittel bei -61 kJ/mol (vgl. Tabelle 1). Daraus folgt für die wahre Aktivierungsenergie der Wasserbildung E_{H2O} = 117 kJ/mol. Nimmt man den nach Modell 11 erhaltenen Wert für $\Delta H^{o}_{H2,D} = 2\ \Delta H_{H}$ = -32 kJ/mol als richtig an (vgl. Tabelle 23), so erhält man für E_{H2O} = 88 kJ/mol. Mit dem daraus resultierenden Mittelwert $\bar{E}_{H2O}$ = 103 $\pm$ 15 kJ/mol wurde die Adsorptionswärme der Kohlenmonoxiddissoziation berechnet (Tabelle 23). Ferner ergibt sich wegen $\bar{E}_{H2O} \approx E_{CH2}$ = 103 kJ/mol und $k_{H2O}/k_{CH2} >> 1$ für das Stoßfaktorenverhältnis $k^{o}_{H2O}/k^{o}_{CH2} >> 1$, so daß man einen Schätzwert für die Standardentropie $\Delta S^{o}_{CO,D}$ erhält. Wie die in Tabelle 23 zusammengestellten Ergebnisse zeigen, sind die Regeln von Vannice und Boudart /170,171/ für die dissoziative Wasserstoff- und Kohlenmonoxidadsorption erfüllt, d.h. die zur Adsorption entwikkelten Modellvorstellungen sind physikalisch sinnvoll.

Die wahre Wasserstoffadsorptionswärme liegt mit -32 kJ/mol niedriger als die aus Adsorptionsmessungen erhaltenen Werte von im Mittel -61 kJ/mol für $\Theta > 0{,}5$. Die geschätzte, wahre Kohlenmonoxiddissoziationswärme liegt im Mittel bei -84 kJ/mol. Dieser Wert ist ebenfalls niedriger als ein theoretischer Wert nach Miyazaki /47/ von -92 kJ/mol. Richtig wiedergegeben wird die Tatsache, daß Kohlenmonoxid stärker als Wasserstoff adsorbiert. Anzumerken ist hier aber, daß ein Vergleich zwischen kinetisch und aus Adsorptionsmessungen ermittelten Adsorptionswärmen nur bedingt möglich ist, da nach Katzer /102/ nur die in einem schmalen Adsorptionswärmebereich adsorbierten Spezies aus einem weiten Bereich der Adsorptionswärmen reaktiv sind.

Tabelle 23: Überprüfung der aus Modell 11 ermittelten Standardadsorptionsenthalpien und -entropien der dissoziativen Wasserstoff- und Kohlenmonoxidadsorption im Sinne der Regeln von Boudart/Vannice (vgl. Text)

	i = CO	i = H_2
$\frac{\Delta S^{o}_{i,D}}{J/mol\ K}$	$< -124 \pm 16$ *)	-69 ± 13
$\frac{\Delta H^{o}_{i,D}}{kJ/mol}$	-84 ± 22 +)	-32 ± 7
$\frac{S^{o}_{g,i}}{J/mol\ K}$	198	130
Regel A erfüllt	$0 < 124 < 198$	$0 < 69 < 130$
Regel B erfüllt	$41{,}8 \leq 124 \leq 538$	$41{,}8 \leq 69 \leq 237$

*) $k^{o}_{H_2O}/k^{o}_{CH_2} >> 1$ (vgl. Text)

+) $E_{H_2O} = 103 \pm 15$ kJ/mol (vgl. Text)

Die für Modell 11 zur Methanbildung erhaltene Aktivierungsenergie für die geschwindigkeitsbestimmende Carbenbildung liegt mit E_{CH2} = 103 kJ/mol im Bereich der Werte, die in der Literatur für die Methanisierung diskutiert werden (vgl. Tabellen 3,4 und Abschnitt 2.2.5). Die scheinbare Aktivierungsenergie der Ethanbildung (vgl. Tabelle 20) ist gemäß der Definition der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k'_{C2H4} (vgl. Gleichung (6.15), x = 2) gegeben durch

$$E'_{C_2H_4} = 2\,E_{CH_2} - 2\,E_{CH_4} + E_{C_2H_4}$$

wobei E_{CH4} die Aktivierungsenergie für Reaktion (7.5) und E_{C2H4} für die Reaktion (7.6) darstellt. Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie für die CH_2-Dimerisation wegen des radikalischen Charakters der CH_2-Spezies /166/ einen Wert nahe Null hat, erhält man als Schätzwert für E_{CH4} = E_{CH2} -0,5 E'_{C2H4} = 52 kJ/mol, d.h. es gilt $E_{CH2} > E_{CH4} > E_{C2H4}$ entsprechend der Reaktivität der an den zugehörigen Reaktionen beteiligten Spezies: $C_{ad} + 2\,H_{ad}$, rein nichtradikalisch > $CH_{2,ad} + 2\,H_{ad}$, radikalisch/nichtradikalisch > $CH_{2,ad} + CH_{2,ad}$, rein radikalisch.

7.6 Schlußbemerkungen

Die vorliegenden Ergebnisse haben gezeigt, daß auf der Basis von Methanbildungsgeschwindigkeiten, die über einen großen Bereich der experimentellen Bedingungen ermittelt wurden, zwischen kinetischen Modellen unterschieden und daher bestimmte Mechanismusvorstellungen zum Ablauf der Methansynthese ausgeschlossen werden können. Das bedeutet allerdings nicht, daß der durch das ermittelte kinetische Modell postulierte Mechanismus als bewiesen gilt. Es bleibt aber festzustellen, daß ein Großteil der publizierten Ergebnisse zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion und zur

Abhängigkeit der Methanbildungsgeschwindigkeit von den Kohlenmonoxid-, Wasserstoffpartialdrücken und der Temperatur durch das kinetische Modell zur Methanbildung beschrieben werden können. Weiterhin konnte auf der Basis dieses Modells ein kinetisches Modell zur Bildung von Ethan aufgestellt werden, das mit den heute diskutierten Mechanismusvorstellungen zur Bildung höherer Kohlenwasserstoffe konsistent ist. Inwieweit die hier an Nickel gewonnenen Modellgleichungen und damit verknüpften Modellvorstellungen auf andere Nickelkatalysatoren oder auf andere Metalle der VIII. Gruppe übertragbar sind, muß und wird in weiterführenden Arbeiten /131/ überprüft werden.

SYMBOL- UND EINHEITENVERZEICHNIS

a. Deutsche Symbole

a	spezifische Austauschfläche $6\ (1-\varepsilon)/\bar{d}_p$	m^2/m^3
A_i	Ausbeute der Komponente i	%
c_i	Konzentration der Komponente i	mol/l
C_p	Molare Wärmekapazität	J/mol K
d_p	charakteristischer Partikeldurchmesser (für Kugel, die gleiche Oberfläche wie Zylinder hat)	mm
$\bar{d}_p$	mittlerer Partikeldurchmesser (Verhältnis 6-faches Volumen zu äußerer Oberfläche des Partikels)	mm
D_T	Durchmesser des Katalysatoreinsatzes im Reaktor	mm
D_{ij}	binärer Diffusionskoeffizient der Komponenten ij	m^2/s
D_{iK}	Knudsendiffusionskoeffizient der Komponente i	m^2/s
$D_{i,M}$	Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasmischung	m^2/s
E_i	Aktivierungsenergie für die Bildung der Spezies i	kJ/mol
g	Erdbeschleunigung	m/s^2
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante	variabel
k^o	präexponentieller Faktor	variabel
K	Adsorptionskonstante	variabel
K^o	Haftkoeffizient	variabel
L	Verhältnis von Volumen des Katalysators zur äußeren Oberfläche (charakteristische Länge)	mm

L_S	Schütthöhe des Katalysators im Reaktor	mm
m	Katalysatormasse	g
M	Molmasse	mol/g
$\dot{n}_i$	Molstrom der Komponente i im Abgasstrom bzw. im Reaktor	mol/h
p_i	Partialdruck der Komponente i im Reaktor (Feuchtgas)	bar
p_N	Normaldruck	1 bar
p_{tot}	Gesamtdruck	bar
Pr	Prandtlzahl	-
r_i	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i, korrigiert auf Bezugsaktivitätsniveau bzw. für konstante Katalysatoraktivität	mol/h g (Katalysator)
r_i'	Reaktionsgeschwindigkeit der Komponente i bei der zum Zeitpunkt t vorliegenden Katalysatoraktivität	mol/h g (Katalysator)
r_S	Stoffstrom Kohlenmonoxid, Gasphase - Katalysatorkorn	kmol/s m^3 (Schüttung)
R	Gaskonstante	variabel
Re	Reynoldszahl	-
Sc	Schmidtzahl	-
$S_{CH_4}^{KW}$	Methanselektivität bezogen auf gebildete Kohlenwasserstoffe (KW)	%
t	Zeit unter Synthesegas nach Reduktionsende	h
T	Temperatur (der Gasphase im Reaktor)	K
T_N	Normaltemperatur	273 K
u_B	Gasströmungsgeschwindigkeit durch das Katalysatorbett (Leerrohr)	m/s
U_i	Umsatz der Komponente i	%

$\dot{V}$	Volumenstrom (des Trockenabgases) umgerechnet auf Normalbedingungen: 1 bar, 273 K	Nl/h
Vol%	Volumenprozent	-
x_i	Molenbruch der Komponente i im Trockenabgasstrom	-
Y_i	Meßwerte Komponente i	-
$\hat{Y}_i$	Regressionswerte Komponente i	-

b. Griechische Symbole

α	Wärmeübergangszahl	J/m^2 s K
β	Stoffübergangszahl	m/s
ΔH	(scheinbare) Adsorptionswärme	kJ/mol
$\Delta H^o_{R,T}$	Reaktionsenthalpie bei der Temperatur T und 1 bar	kJ/mol
Δp_{CO}	Partialdruckdifferenz zwischen Kohlenmonoxid in der Gasphase und Kohlenmonoxid an der Katalysatoroberfläche	bar
ΔT_{GK}	Temperaturdifferenz Gasphase - Katalysatorkorn	K
ΔT_K^{Max}	Maximale Temperaturdifferenz im Katalysatorkorn	K
ε	Zwischenvolumen	-
η	Effektivitätsfaktor	-
η_i	Zähigkeit der Komponente i	kg/m s
Θ_i	Oberflächenbedeckungsgrad der Komponente i	-
λ_i	Wärmeleitfähigkeit der Komponente i	J/K m s
ν_i	Zahl der C-Atome im Molekül i	-
ρ_i	Gasdichte der Komponente i	kg/m^3

ρ_B	Schüttdichte des Katalysatorbetts	kg/m^3
ρ_K	scheinbare Dichte des Katalysatorkorns	kg/m^3
Φ_L	Thielemodulus	-
Φ'_L	Thielemodulus berechnet aus der Reaktionsgeschwindigkeit $r'_{CH_4} \triangleq -r'_{CO}$	-

c. Indizes

ad	adsorbiert
e	effektiv (Katalysatorkorn)
f	im Reaktor vor der Wasserabscheidung
g	im Gasraum
M	Gasmischung
Pr	Produkte
r	rückgeführtes Gas
R	Referenzbedingung
s	an der Katalysatoroberfläche (surface)
v	freie Oberflächenplätze (vakant)
o	im Feed des Reaktors; bei Adsorptionswärmen und -entropien Standardzustand (298 K, 1 bar)
*	Übergangsgebiet Knudsen/Gasphasendiffusion

LITERATURVERZEICHNIS

1. Sabatier, P.; Senderens, J.B.
C.R. Acad. Sci. 134, 514 (1902)

2. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie,
Verlag Chemie, 4. Auflage, Weinheim 1977, Band 14, 427-9

3. Falbe, J.
'Chemierohstoffe aus Kohle', Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977

4. Seglin, L.
Adv. Chem. Ser. 146 (1975)

5. Harms, H.; Höhlein, B.; Skov, A.
Chem.-Ing.-Techn. 52, Nr. 6, 504-15 (1980)

6. Greyson, M.
in Catalysis Vol.4 (ed. Emmett, P.H.), Reinhold,
New York 1956

7. Mills, A.G.; Steffgen, F.W.
in Catalysis Reviews Vol.8 (ed. Heinemann, H.), 159-210 (1974)

8. Van Doesburg, H.
Thesis, University of Technology, Delft 1974

9. Lee, C.B.; Anderson, R.B.
Prepr. - Can. Symp. Catal., 6th, 160-66 (1979)

10. Rehmat, A.; Randhava, S.S.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 9, 512-15 (1970)

11. Inui, T.; Funabiki, M.; Takegami, Y.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 19, 385-8 (1980)

12. Vlasenko, V.M.; Yuzefovich, G.E.; Rusov, M.T.
Kinet. Catal. 6, 849-52 (engl.) (1965)

13. Field, J.H.; Demeter, J.J.; Forney, A.J.; Bienstock, D.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 3, 150-3 (1964)

14. Diehl, K.E.; Stewart, D.L.; Streeter, R.C.
Proc. Synth. Pipeline Gas Symp., 6th, 95-112 (1974)

15. Haynes, W.P.; Schehl, R.R.
Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 16, 113-19 (1977)

16. Lommerzheim, W.
Gas-Wasserfach, Gas-Erdgas 118 (10), 417-21 (1977)

17. Anderlohr, A.; Hedden, K.
Gas-Wasserfach, Gas-Erdgas 118 (10), 422-6 (1977)

18. Luyten, L.J.M.; v. Eck, M.; v. Grondelle, J.; v. Hooff, J.H.C.
J. Phys. Chem. 82 (18), 2000-2 (1978)

19. Uken, H.A.; Bartholomew, H.C.
J. Catal. 65, 402-415 (1980)

20. Hammer, H.; Hakim, I.
Chem.-Ing.-Techn. 50 (8), 622-23 (1978)

21. Elattar, A.; Takeshita, T.; Wallace, W.E.; Craig, R.S.
Science 196, 1093-4 (1977)

22. Bhatia, S.; Mathews, J.F.; Bakhshi, N.N.
Acta Phys. Chem. 24 (1-2), 83-8 (1978)

23. Luengo, C.A.; Cabrera, A.L.; Mackay, H.B.; Maple, M.B.
J. Catal. 47, 1-10 (1977)

24. Vannice, M.A.; Garten, R.L.
J. Catal. 66, 242-47 (1980)

25. Dalla Betta, R.A.; Shelef, M.
Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 21 (4), 43-51 (1976)

26. Agrawal, P.K.; Fitzharris, W.D.; Katzer, J.R.
Stud. Surf. Sci. Catal. 6 (Catal. Deact.), 179-200 (1980)

27. Bartholomew, C.H.; Weatherbee, G.D.; Jarvi, G.A.
Chem. Eng. Commun. 5 (1-4), 125-34 (1980)

28. Gardner, D.C.; Bartholomew, C.H.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 20, 80-87 (1980)

29. Knacke, O.; Van 'T Hoff, J.H.
Z. Phys. Chem., NF 53, 272-85 (1967)

30. Satterfield, C.N.
'Heterogeneous Catalysis In Practice', Mc Graw-Hill,
New York 1980

31. Shen, W.M.; Dumesic, J.A.; Hill, Jr., C.G.
J. Catal. 68, 152-165 (1981)

32. Vannice, M.A.
Catal. Rev. - Sci. Eng. 14 (2), 153-91 (1976)

33. Somorjai, G.A.
Catal. Rev. - Sci. Eng. 23 (1&2), 189-202 (1981)

34. Vlasenko, V.M.; Yuzefovich, G.E.
Russ. Chem. Rev. 38 (9), 728-39 (1969)

35. Ponec, V.
Catal. Rev. - Sci. Eng. 18 (1), 151-171 (1978)

36. Bell, A.T.
Catal. Rev. - Sci. Eng. 23 (1&2), 203-232 (1981)

37. Rofer - De Poorter, C.K.
Chem. Rev. 81, 447-474 (1981)

38. Rabo, J.A.; Risch, A.P.; Poutsma, M.L.
J. Catal. 53, 295-311 (1978)

39. Sachtler, W.M.H.
in 'Chemistry and chemical engineering of catalytic processes' (ed. by R. Prins), G.C.A. Schuit Sijthoff & Noordhoff 1980, 583-598

40. Wedler, G.
'Adsorption', Verlag Chemie, Weinheim 1970

41. Wedler, G.; Fisch, G.; Papp, H.
Ber. Bunsengesell. Phys. Chem. 74, 186-90 (1970)

42. Wedler, G.; Papp, H.; Schroll, G.
Surf. Sci. 44, 463-79 (1974)

43. Wedler, G.; Schroll, G.
Z. Phys. Chem., NF 85, 216-20 (1973)

44. Wedler, G.; Papp, H.; Schroll, G.
J. Catal. 38, 153-165 (1975)

45. Omashev, Kh.G.; Zakumbaeva, G.D.; Sokol'skii, D.V.
Proceedings of the Academy of Sciences USSR, Physical Chemistry Section, 234 (5), 594-7 (1977)

46. Christmann, K.; Schober, O.; Ertl, G.; Neumann, M.
J. Chem. Phys., Vol.60 (11), 4528-40 (1974)

47. Miyazaki, E.
J. Catal. 65, 84-94 (1980)

48. Bertolini, J.C.; Tardy, B.
Surf. Sci. 102 (1), 131-50 (1981)

49. Madden, H.H.; Küppers, J.; Ertl, G.
J. Chem. Phys. 58, 3401-10 (1973)

50. Christmann, K.; Schober, O.; Ertl, G.
J. Chem. Phys. 60 (12), 4719-24 (1974)

51. Joyner, R.W.; Roberts, M.W.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 70, 1819-24 (1974)

52. Heiland, W.; Englert,W.; Taglauer, E.
J. Vac. Sci. Technol. 15 (2), 419-22 (1978)

53. Barber, M.; Vickerman, J.C.; Wolstenholme, J.
Surf. Sci. 68, 130-7 (1977)

54. Gregg, S.J.; Leach, H.F.
J. Catal. 6, 308-13 (1966)

55. Martin, G.A.; Primet, M.; Dalmon, J.A.
J. Catal. 53, 321-30 (1978

56. Galuszka, J.; Chang, J.R.; Amenomiya, Y.
J. Catal. 68, 172-181 (1981)

57. Tøttrup, P.B.
J. Catal. 42, 29-36 (1976)

58. Suhrmann, R.; Busse, H.J.; Wedler, G.
Z. Phys. Chem., NF 47, 1 (1965)

59. Schouten, F.C.; Kaleveld, E.W.; Bootsma, G.A.
Surf. Sci. 63, 417-21 (1977)

60. Frennet, A.
Cat. Rev. - Sci. Eng. 10 (1), 37-68 (1974)

61. Kuijpers, E.G.; Jansen, J.W.; Van Dillen, A.J.; Geus, J.W.
J. Catal. 72, 75-82 (1982)

62. Erkelens, J.; Wösten, W.J.
J. Catal. 54, 152 (1978)

63. Suhrmann, R.; Heras, J.M.; Viscido de Heras, L.; Wedler, G.
Ber. Bunsenges. physik. Chem. 68, 511 u. 990 (1964)

64. Renouprez, A.J.; Fouilloux, P.; Candy, J.P.
Surf. Sci. 83, 285-95 (1979)

65. Blyholder, G.; Neff, L.
J. Catal. 2, 138-144 (1963)

66. Vlasenko, V.M.; Kukhar, L.A.; Rusov, M.T.; Samchenko, N.P.
Kinet. Catal. 5, 301-6 (engl.) (1964)

67. Lapujoulade, J.
J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 68 (1), 73-9 (1971)

68. Conrad, H.; Ertl, G.; Kueppers, J.; Latta, E.E.
Proc. Int. Congr. Catal., 6th, 1, 427-39 (1976)

69. Wedler, G.; Bröckler, F.J.
Z. Phys. Chem., NF 75, 299-307 (1971)

70. Papp, H.
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 82 (4), 371-6 (1978)

71. Heal, M.J.; Leisegang, E.C.; Torrington, R.G.
J. Catal. 42, 10-19 (1976)

72. Farrauto, J.R.
J. Catal. 41, 482-5 (1976)

73. Grigor'ev, V.V.; Alekseev, A.M.; Golosman, E.Z.;
Sobolevskii, V.S.; Yakerson, V.I.
Kinet. Catal. 16, 844-46 (engl.) (1975)

74. Martin, G.A.; Dalmon, J.A.; Primet, M.
C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C 284 (4), 163-5 (1977)

75. Bertolini, J.C.; Imelik, B.
Ned. Tijdschr. Vacuumtech. 16 (2-3-4), 24-5 (engl.) (1978)

76. Frunza, L.; Frunza, S.; Udrea, M.; Capat, C.
Geterog. Katal., 4th, Pt 1, 145-50 (engl.) (1979)

77. Bouwmann, R.; Freriks, I.L.C.
Appl. Surf. Sci. 4 (1), 21-36 (1980)

78. Goodman, D.W.; Yates, J.T.; Madey, T.E.
Surf. Sci. 93 (2-3), L 135-L 142 (1980)

79. Abon, M.; Tardy, B.
Vide, Couches Minces 201, 517-20 (1980)

80. Prinsloo, J.J.; Gravelle, C.P.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 76 (3), 512-19 (1980)

81. Deluzarche, A.; Hindermann, J.P.; Kieffer, R.
Tetrahedron Lett. 31, 2787-90 (1978)

82. Storch, H.H.; Golumbic, N.; Anderson, R.B.
'The Fischer-Tropsch and Related Synthesis', J. Wiley & Sons, New York 1951

83. Kölbel, H.; Ruschenburg, E.
Brennst. Chem. 35, 161 (1954)

84. Gardner, D.C.; Bartholomew, C.H.
Ind. Eng. Chem., Fundam. 20, 229-234 (1980)

85. Fontaine, W.R.
Dissertation, Cornell University, 1973

86. Bousquet, J.; Gravelle, P.Ch.; Teichner, S.J.
Bull. Soc. Chim. Fr. 10, 3693-700 (1972)

87. Vannice, M.A.
J. Catal. 37, 462-473 (1975)

88. Galuszka, J.; Amenomiya, Y.
Prepr.-Can. Symp. Catal., 6th, 177-83 (1979)

89. Happel, J.; Suzuki, I.; Kokayeff, P.; Fthenakis, V.
J. Catal. 65, 59-77 (1980)

90. Mc Carty, J.G.; Wise, H.
J. Catal. 57, 406-416 (1979)

91. Goodman, D.W.; Kelley, R.D.; Madey, T.E.; Yates Jr., J.T.
J. Catal. 63, 226-234 (1980)

92. Goodman, D.W.; Kelley, R.D.; Madey, T.E.; White, J.M.
J. Catal. 64, 479-81 (1980)

93. Wentrcek, P.R.; Wood, J.B.; Wise, H.
J. Catal. 43, 363-366 (1976)

94. Wentrcek, P.R.; Mc Carty, J.G.; Wood, B.J.; Wise, H.
Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 21 (4), 52-63 (1976)

95. Zagli, A.E.; Falconer, J.L.; Keenan, C.A.
J. Catal. 56, 453-467 (1979)

96. Mahaffy, P.; Digmann, M.J.
J. Phys. Chem. 84 (21), 2683-5 (1980)

97. Palmer, L.R.; Vroom, D.A.
J. Catal. 50, 244-51 (1977)

98. Dalla Betta, R.A.; Shelef, M.
J. Catal. 49, 383-85 (1977)

99. Wilson, T.P.
J. Catal. 60, 167-168 (1979)

100. Shelef, M.; Dalla Betta, R.A.
J. Catal. 60, 169-170 (1979)

101. Rostrup-Nielsen, J.R.; Pedersen, K.
J. Catal. 59, 395-404 (1979)

102. Van Dijk, W.L.; Groenewegen, J.A.; Ponec, V.
J. Catal. 45, 277-80 (1976)

103. Araki, M.; Ponec, V.
J. Catal. 44, 439-448 (1976)

104. Joyner, R.W.
J. Catal. 50, 176-180 (1977)

105. Biloen, P.; Helle, J.N.; Sachtler, W.M.H.
J. Catal. 58, 95-107 (1979)

106. Brady, R.C., III; Pettit, R.
J. Am. Chem. Soc. 103 (5), 1287-9 (1981)

107. Brady, R.C., III; Pettit, R.
J. Am. Chem. Soc. 102, 6182-84 (1980)

108. Dalla Betta, R.A.; Piken, A.G.; Shelef, M.
J. Catal. 40, 173-183 (1975)

109. Kroeker, R.M.; Hansma, P.K.; Kaska, W.C.
ACS Symp. Ser. 152 (Catal. Act. Carbon Monoxide),
203-12 (1981)

110. Fischer, F.; Tropsch, H.
Brennst.-Chem. 7, 97 (1926)

111. Craxford, S.R.; Rideal, E.K.
J. Chem. Soc., 1604 (1939)
Trans. Faraday Soc. 42, 576 (1946)

112. Sughrue, E.L.; Bartholomew, C.H.
Paper presented at 73rd National Meeting of the AIChE
Chicago, Illinois, November 16-20, 1980

113. Sughrue, E.L., II
Dissertation, Brigham University, Provo 1980

114. Sughrue, E.L.; Bartholomew, C.H.
Appl. Catal. 2, 239-56 (1982)

115. Cant, N.W.; Bell, A.T.
J. Catal. 73 (2), 257-71 (1982)

116. Vannice, M.A.
J. Catal. 37, 449-461 (1975)

117. Rautavuoma, A.O.I.; Van der Baan, H.S.
Appl. Catal. 1, 247-272 (1981)

118. Rautavuoma, A.O.I.
Dissertation, Laboraty of Chemical Technology of the
Eindhoven University of Technology, Eindhoven 1979

119. Akers, W.W.; White, R.R.
Chem. Eng. Progr. 44 (7), 553-66 (1948)

120. Pursley, J.A.; White, R.R.; Sliepcevich, C.
Chem. Eng. Progr. Symp. Ser. 48, No. 4, Reaction Kinetics
and Transfer Processes, 51-8 (1952)

121. Gilkeson, M.M.; White, R.R.; Sliepcevich, C.M.
Ind. Eng. Chem. 45 (2), 460-7 (1953)

122. Lee, A.L.; Feldkirchner, H.L.; Tajbl, D.G.
Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem., Prepr. 14 (4), Pt.1,
126-42 (1970)

123. Schoubye, P.
J. Catal. 14, 238-246 (1969)

124. Schoubye, P.
J. Catal. 18, 118-19 (1970)

125. Van Herwijnen, T.; Van Doesburg, H.; De Jong, W.A.
J. Catal. 28, 391-402 (1973)

126. Ui, Makoto; Morita, Noriyoshi
Chubu Kogyo Daigaku Kiyo A, 13-A, 159-68 (1977)

Morita, N.; Ui, M.
J. Chem. Eng. Jpn 12 (5), 363-8 (1979)

127. Huang, C.P.; Richardson, J.T.
J. Catal. 51, 1-8 (1978)

128. Ho, S.V.; Harriott, P.
J. Catal. 64, 272-83 (1980)

129. Ho, Sa Van
Dissertation, Cornell University, 1979

130. Harder, K.B.
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität, Bochum 1976

131. Kreuzer, D.J.
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität, Bochum 1981

132. Inoue, H.; Funakoshi, M.
Int. Chem. Eng. 21 (2), 276-83 (1981)

133. Vannice, M.A.
J. Catal. 44, 152-162 (1976)

134. Luyten, L.; Jungers, J.C.
Bull. Soc. Chim. Belg. 54, 303-18 (1945)

135. Randhava, S.S.; Camara, E.H.; Rehmat, A.
Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop. 8 (4), 347-351 (1969)

136. Bousquet, J.; Teichner, S.J.
Bull. Soc. Chim. Fr. 9, 2963-71 (1969)

137. Takahashi, N.; Shimazaki, Y.; Yashimi, T.
Z. Phys. Chem., NF 118 (2), 221-8 (1979)

138. Inui, T.; Funabiki, M.; Suehiro, M.; Sezume, T.
J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75 (4), 787-802 (1979)

139. Mori, T.; Masuda, H.; Imai, H.; Murakami, Y.
Nippon Kagaku Kaishi 11, 1443-8 (1979)

140. Yokoyama, A.; Komiyama, H.; Inoue, H.
J. Catal. 68, 355-361 (1981)

141. Udrea, I.; Moroianu, R.; Udrea, M.; Nicolescu, I.V.
Geterog. Katal., 4th, Pt 2, 133-8 (engl.) (1979)

142. Vlasenko, V.M.; Yuzefovich, G.E.; Rusov, M.T.
Kinet. Catal. 6, 611-16 (engl.) (1965)

143. Slin'ko, M.G.; Beskov, V.S.; Dubyaga, N.A.
Proc. Acad. Sci. USSR, Phys. Chem. Sect. 204 (5), 506-9 (engl.) (1972)

144. Kreindel', A.I.; Sobolevskii, V.S.; Golosman, E.Z.; Iakerson, V.I.
Kinet. Catal. 15, 355-58 (engl.) (1974)

145. Cognion, J.M.; Marguerin, J.
Kinet. Catal. 16, 1346-52 (engl.) (1975)

146. Malladi, M.
Dissertation, Illinois Institute of Technology, 1977

147. Polizzotti, R.S.; Schwarz, J.A.; Kugler, E.L.
Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr. 23 (2), 451-61 (1978)

148. Kelley, R.D.; Madey, T.E.; Yates, J.T., Jr.
Appl. Surf. Sci. 1 (2), 266-77 (1978)

149. Bhatia, S.; Bakhshi, N.N.; Mathews, J.F.
Can. J. Chem. Eng. 56, 575-581 (1978)

150. Bhatia, S.; Bakhshi, N.N.; Mathews, J.F.
Prepr. - Can. Symp. Catal., 5th, 422-43 (1977)

151. Ollis, D.F.; Vannice, M.A.
J. Catal. 38, 514-15 (1975)

152. Katzer, J.R.
in 'Chemistry and chemical engineering of catalytic processes' (ed. by R. Prins), G.C.A. Schuit Sijthoff & Noordhoff 1980, 3-43

153. Ross, J.R.H.
J. Catal. 71, 205-208 (1981)

154. Chu, L.D.; Bakhshi, N.N.; Mathews, J.F.
J. Catal. 71, 443-4 (1981)

155. Harriott, P.; Van Ho, S.
J. Catal. 71, 445-6 (1981)

156. Berty, J.M.
Chem. Eng. Progr. 70 (5), 78-84 (May 1974)

157. Himmelblau, D.M.
'Process Analysis by Statistical Methods'
John Wiley & Sons, New York 1970

158. Bard, Y.
'Nonlinear Parameter Estimation'
Academic Press, New York 1974

159. Kreyszig, E.
'Statistische Methoden und ihre Anwendungen'
Vandenhoeck & Ruprecht, 6. Auflage, Göttingen 1977

160. Kaiser, R.
'Chromatographie in der Gasphase', B.I. Hochschultaschenbücher, 1969, Band 468/468a, III, 2. Teil, 268-71

161. Tran-Vinh, Loc
Diplomarbeit, Lehrstuhl für Technische Chemie, Ruhr-Universität, Bochum 1980

162. Soomro, M.; Hughes, R.
Can. J. Chem. Eng. 51 (1), 24-8 (1979)

163. Satterfield, C.N.
'Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis'
Colonial Press Inc., Clinton (Mass.) 1977

164. Grenoble, D.C.; Estadt, M.M.
J. Catal. 67, 90-102 (1981)

165. Amenomiya, Y.
J. Catal. 57, 64-71 (1979)

166. Rappe, A.K.; Goddard, W.A. III
J. Am. Chem. Soc. 99 (12), 3966-8 (1977)

167. Savchenko, V.I.; Boreskov, G.K.; Dadayan, K.A.
Kinet. Catal. 20 (3), 610-7 (engl.) (1979)

168. Dadayan, K.A.; Boreskov, G.K.; Savchenko, V.I.;
Sadovskaya, E.M.; Yablonskii, G.S.
Kinet. Catal. 20 (3), 654-6 (engl.) (1978)

169. Van Meerten, R.Z.C.; Vollenbrock, J.G.; De Croon, M.H.J.M.;
Van Nisselroy, P.F.M.T.; Coenen, J.W.E.
Appl. Catal. 3, 29-56 (1982)

170. Vannice, M.A.; Hyun, S.H.; Kalpakci, B.; Liauh, W.C.
J. Catal. 56, 358-362 (1979)

171. Boudart, M.; Mears, D.E.; Vannice, M.A.
Industrie Chimique Belge 32, 281-84 (1967)

172. Bird, R.B.; Stewart, W.E.; Lightfoot, E.N.
'Transport Phenomena', J. Wiley & Sons, New York 1960,
196-200, 411-12

173. Mears, D.E.
J. Catal. 20, 127-31 (1971)
Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 10, 541-47 (1971)

174. Anderson, J.B.
Chem. Eng. Sci. 18, 147 (1963)

175. Gantz, U.
Dissertation, Lehrstuhl für Technische Chemie,
Ruhr-Universität, Bochum 1980

176. Hugo, P.
Ber. Bunsenges. phys. Chem. 83, 974 (1979)

ANHANG

A 1	Auswertungsverfahren	170
A 2	Abschätzung von Wärme- und Stofftransport-einflüssen	174
A 3	Abschätzung der Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorschüttung des Kreis-laufreaktors	180
A 4	Berechnung des effektiven Kohlenmonoxid-diffusionskoeffizienten für ein Mehrkom-ponentengasgemisch nach Hugo	182
A 5	Berechnungsformeln für Gasmischungsgrößen	183
A 6	Struktur des verwendeten Parameterprogramms	185
A 7	Verwendete Chemikalien - Spezifikationsliste	187
A 8	Datentabellen	191
A 8.1	Daten zur Bestimmung von Transporteinflüssen	192
A 8.2	Meßdaten Chargen II, III, IV mit Referenz-punkten und Desaktivierung der Charge IV	194

A 1 Auswertungsverfahren

Die Meßdaten der Methanisierung wurden unter Berücksichtigung der Nebenprodukte Ethan- und Kohlendioxid (vgl. Abschnitt 5.2.1) wie folgt ausgewertet:

Reaktionen

$$m\,CO + (2m + 1)\,H_2 \rightleftharpoons C_m H_{2m+2} + m\,H_2O \qquad \text{(A 1.1)}$$

$m = 1, 2$

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2 \qquad \text{(A 1.2)}$$

Kohlenstoffbilanz

$$\dot{n}^{o}_{CO} = \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{CH_4} + 2\,\dot{n}_{C_2H_6} + \dot{n}_{CO_2} = \sum_i \nu_i\,\dot{n}_i \qquad \text{(A 1.3)}$$

$i = CO, CH_4, C_2H_6, CO_2$

Sauerstoffbilanz

$$\dot{n}^{o}_{CO} = \dot{n}_{CO} + \dot{n}_{H_2O} + 2\,\dot{n}_{CO_2} \qquad \text{(A 1.4)}$$

Wasserstoffbilanz

$$\dot{n}^{o}_{H_2} = \dot{n}_{H_2} + 2\,\dot{n}_{CH_4} + 3\,\dot{n}_{C_2H_6} + \dot{n}_{H_2O} \qquad \text{(A 1.5)}$$

Umsatz Kohlenmonoxid

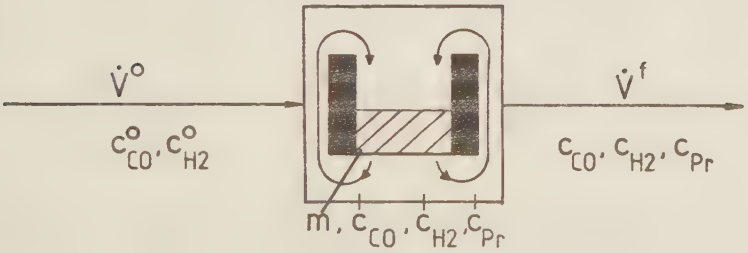
$$U_{CO} = 1 - \frac{\dot{n}_{CO}}{\dot{n}^{o}_{CO}} = 1 - \frac{\dot{n}_{CO}}{\sum_i \dot{n}_i \ \nu_i} = 1 - \frac{x_{CO}}{\sum_i x_i \ \nu_i} \qquad \text{(A 1.6)}$$

$$\text{mit} \quad \dot{n}_i = \frac{x_i \ p_N \ \dot{V}}{R T_N}$$

Ausbeute Komponente k = CH_4, C_2H_6, CO_2

$$A_k = \frac{\dot{n}_k}{\dot{n}^{o}_{CO}} = \frac{x_k}{\sum_i x_i \ \nu_i} \qquad \text{(A 1.7)}$$

Rührkesselbilanz (Bertyreaktor)



$$\frac{\dot{V}^o \ c^o_{CO} - c_{CO} \ \dot{V}^f}{m} = \frac{\dot{n}^o_{CO} - \dot{n}_{CO}}{m} = (-r_{CO}) \qquad \text{(A 1.8)}$$

Verbrauchsgeschwindigkeit Kohlenmonoxid bezogen auf Katalysatormasse

$$(-r_{CO}) = \frac{\dot{n}^{o}_{CO}\, U_{CO}}{m} = (\sum x_i \nu_i - x_{CO}) \frac{p_N}{RT_N} \frac{\dot{V}}{m} \qquad \text{(A 1.9)}$$

Bildungsgeschwindigkeit Komponente k bezogen auf Katalysatormasse

$$r_k = \frac{\dot{n}^{o}_{CO}\, A_k}{m} = \frac{\dot{n}_k}{m} = \frac{x_k\, p_N}{RT_N} \frac{\dot{V}}{m} \qquad \text{(A 1.10)}$$

Partialdrücke im Reaktor

Da der Volumenstrom $\dot{V}$ und die Molenbrüche der Komponenten j x_j des getrockneten Abgases -Wasser wird unter Druck auskondensiert (vgl. Abschnitt 4.1.1)- ermittelt werden, muß auf Feuchtgasbedingungen im Reaktor unter Berücksichtigung der Kohlenstoff- und Sauerstoffbilanz umgerechnet werden:

$$p_j = x_j^f\, p_{tot} \qquad j = CO,\ CH_4,\ C_2H_6,\ CO_2,\ N_2,\ H_2,\ \neq H_2O \qquad \text{(A 1.11)}$$

$$\text{mit } x_j^f = \frac{\dot{n}_j}{\sum_j \dot{n}_j + \dot{n}_{H_2O}} = \frac{x_j}{1 + x_{CH_4} + 2\, x_{C_2H_6} - x_{CO_2}}$$

$$p_{H_2O} = \frac{x_{CH_4} + 2\,x_{C_2H_6} - x_{CO_2}}{1 + x_{CH_4} + 2\,x_{C_2H_6} - x_{CO_2}}\, p_{tot} \qquad \text{(A 1.12)}$$

Methanselektivität bezogen auf gebildete Kohlenwasserstoffe (KW)

$$S^{KW}_{CH_4} = \frac{r_{CH_4}}{r_{CH_4} + 2\,r_{C_2H_6}} \qquad \text{(A 1.13)}$$

Berechnung der Eingangsgaszusammensetzung

Die Eingangsgaszusammensetzung bzw. die Volumenströme für einen gewünschten Kohlenmonoxid-, Wasserstoff-, Stickstoffpartialdruck im Reaktor lassen sich unter Vorgabe eines geschätzten Reaktionsgeschwindigkeitswertes bei frei wählbarem Umsatz und Gesamtdruck unter Berücksichtigung der Massenbilanzen (ohne Kohlendioxid, Ethan) nach folgenden Gleichungen berechnen:

$$\dot{n}^o_{CO} = \frac{(-r_{CO})\cdot}{U_{CO}} \qquad \text{(A 1.14)}$$

$$\dot{n}^o_{H_2} = \dot{n}^o_{CO}\,\left(3\,U_{CO} + \frac{p_{H_2}}{p_{CO}}\,(1 - U_{CO})\right) \qquad \text{(A 1.15)}$$

$$\dot{n}^o_{N_2} = \dot{n}^o_{CO}\,\left(\frac{p_{tot}}{p_{CO}}\,(1 - U_{CO}) + 2\,U_{CO} - 1\right) - \dot{n}^o_{H_2} \qquad \text{(A 1.16)}$$

$$\dot{V}^o_1 = \dot{n}^o_1\,\frac{RT_N}{p_N} \quad \text{mit } 1 = CO,\ H_2,\ N_2 \qquad \text{(A 1.17)}$$

A 2 Abschätzung von Wärme- und Stofftransporteinflüssen

Die ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten können durch Stoff- und Wärmetransport am und im Katalysatorkorn beeinflußt sein. Die Abschätzung dieser Transporteinflüsse wird nachfolgend beschrieben /163,172-174/. Dabei wird Kohlenmonoxid als Schlüsselkomponente gewählt, da der Stofftransporteinfluß umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten am und im Katalysatorkorn ist und $D_{CO,M} \approx D_{Pr,M} < D_{H2,M}$ gilt.

Stofftransport Gasphase - Katalysatorkorn

Der Stoffstrom Gasphase - Katalysatorkorn r_S an Kohlenmonoxid ergibt sich zu:

$$r_S = \frac{\beta a}{R T} (p_{CO,g} - p_{CO,s}) = \frac{\beta a}{R T} p_{CO} \qquad \text{(A 2.1)}$$

Im stationären Zustand muß der Stoffstrom an Kohlenmonoxid gleich dem Kohlenmonoxidverbrauch durch Reaktion sein:

$$r_S = r_{CO} \rho_B \qquad \text{(A 2.2)}$$

Die Stoffübergangszahl β in Gleichung (A 2.1) ist durch den j-Faktor für Stofftransport gegeben /163/:

$$j_D = \frac{\beta}{u_B} Sc^{2/3} \qquad \text{(A 2.3)}$$

$$Sc = \frac{\eta_M}{\rho_M D_{CO,M}} \qquad \text{(A 2.4)}$$

Für Reynoldszahlen zwischen 3 und 2000 gilt /163/:

$$j_D = \frac{0,357}{\varepsilon} \, Re^{-0,64} \qquad \text{(A 2.5)}$$

$$Re = \frac{u_B \, d_p \, \rho_M}{\eta_M} \qquad \text{(A 2.6)}$$

Daraus folgt für β:

$$\beta = \frac{D_{CO,M}}{d_p} \, \frac{0,357}{\varepsilon} \, Re^{0,64} \, Sc^{1/3} \qquad \text{(A 2.7)}$$

Neben den Eigenschaften der Gasmischungen wie Dichte ρ_M, Zähigkeit η_M und Kohlenmonoxiddiffusionskoeffizient $D_{CO,M}$ muß die Strömungsgeschwindigkeit durch das Katalysatorbett u_B zur Bestimmung von β bekannt sein. Diese Größe ist in einem Kreislaufreaktor mit innerer Gasrückführung schwierig zu messen. Eine Methode zur Abschätzung für u_B nach der Ergun-Gleichung bei bekannter Abhängigkeit des Druckabfalls über die Katalysatorschüttung von der Turbinendrehzahl des Reaktors wird im Anhang A 3 beschrieben. Unter Berücksichtigung der Gleichungen (A 2.2) und (A 2.7) kann nach Gleichung (A 2.1) die Partialdruckdifferenz Δp_{CO} zwischen dem Kohlenmonoxidpartialdruck in der Gasphase und an der Katalysatoroberfläche berechnet bzw. der Stofftransporteinfluß in Form der relativen Abweichung $\Delta p_{CO}/p_{CO,g}$ angegeben werden.

Experimentell läßt sich der Einfluß des Stofftransports Gasphase - Katalysatorkorn auf die chemische Reaktion durch Variation der Turbinendrehzahl des Reaktors bei konstanten Kohlenmonoxid- und Wasserstoffpartialdrücken untersuchen: Bei starkem Stofftransporteinfluß geht der Kohlenmonoxidpartial-

druck an der Katalysatoroberfläche gegen Null, so daß der Stoffstrom an Kohlenmonoxid r_S gemäß Gleichung (A 2.1) und damit auch gemäß Gleichung (A 2.2) die Geschwindigkeit des Verbrauchs an Kohlenmonoxid durch die chemische Reaktion proportional β wird. Die Stoffübergangszahl β ist nach den Gleichungen (A 2.6) und (A 2.7) eine Funktion der Strömungsgeschwindigkeit u_B, die ihrerseits von der Turbinendrehzahl des Reaktors abhängt (vgl. Anhang A 3).

Wärmetransport Gasphase - Katalysatorkorn

Die pro Zeiteinheit und Katalysatorschüttung abgeführte Wärmemenge ist im stationären Zustand gleich der durch Reaktion produzierten Wärmemenge. Daraus ergibt sich die Temperaturdifferenz zwischen Katalysatoroberfläche T_s und Gasraum T_g zu:

$$\Delta T_{GK} = (T_s - T_g) = \frac{r_{CO}\,(-\Delta H_R^o)\,\rho_B}{\alpha\, a} \qquad \text{(A 2.8)}$$

Die Wärmeübergangszahl α ist durch den j-Faktor für Wärmetransport gegeben /163/:

$$j_H = \frac{\alpha\, M_M}{c_{p,M}\, u_B\, \rho_M}\, Pr^{2/3} \qquad \text{(A 2.9)}$$

$$Pr = \frac{c_{p,M}\, \eta_M}{\lambda_M\, M_M} \qquad \text{(A 2.10)}$$

Für Reynoldszahlen zwischen 15 und 2000 gilt /163/:

$$j_H = 1{,}076\; j_D \qquad \text{(A 2.11)}$$

Daraus folgt für α :

$$\alpha = \frac{0,384}{\varepsilon} \frac{c_{p,M}\, u_B\, \rho_M}{M_M} Re^{-0,36}\ Pr^{-2/3} \qquad \text{(A 2.12)}$$

Der Einfluß des Wärmetransportes Gasphase - Katalysatorkorn auf die chemische Reaktion kann ferner nach dem Mears-Kriterium /173/ abgeschätzt werden:

$$\frac{|-\Delta H_R^o|\, r_{CO}\, \rho_B\, 0,5\, d_p}{T_s\, \alpha} < 0,15 \frac{R\, T_g}{E_i} \qquad \text{(A 2.13)}$$

Ist das Kriterium erfüllt, so ist die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit weniger als 5 % durch Wärmetransport beeinflußt.

Stofftransport im Katalysatorkorn

Über die Größe des Stofftransporteinflusses im Katalysatorkorn auf die chemische Reaktion gibt der Effektivitätsfaktor η , der das Verhältnis von transportlimitierter zu diffusionsbeeinflußter Reaktionsgeschwindigkeit darstellt, Auskunft. Der Effektivitätsfaktor ist eine Funktion des Thielemodulus Φ_L /163/:

$$\Phi_L = \frac{L^2\, r_{CO}\, \rho_K\, R\, T}{D_{CO,M}^{e*}\, p_{CO,s}} \qquad \text{(A 2.14)}$$

Die Ermittlung des effektiven Diffusionskoeffizienten $D_{CO,M}^{e*}$ wird im Anhang A 4 beschrieben. Um Aussagen über die Größe von η in Abhängigkeit von Φ_L machen zu können, muß die Ki-

netik der Reaktion bekannt sein. Geht man bei der Methanisierung von einer geschwindigkeitsbestimmenden Oberflächenreaktion zwischen adsorbiertem Kohlenmonoxid und Wasserstoff aus, so ergeben sich kinetische Modelle vom Langmuir-Hinshelwood-Typ (vgl. Abschnitt 3.2.1). Für den Fall, das keine Dissoziation der Spezies stattfindet und keine Produktinhibierung vorliegt, resultiert folgender kinetischer Ausdruck, für den Satterfield und Roberts /163/ η als Funktion von Φ_L und den Parametern E und K $p_{A,s}$ berechnet haben:

$$-r_A = \frac{k\, p_A\, p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2} \qquad \text{(A 2.15)}$$

Mit A = CO, B = H_2 gilt dann:

$$K\, p_{CO,s} = \frac{(K_{CO} + 3\, K_{H_2}\, D^{e*}_{CO,M}/D^{e*}_{H_2,M})\, p_{CO,s}}{1 + K_{H_2}\,(p_{H_2,s} - 3\, p_{CO,s}\, D^{e*}_{CO,M}/D^{e*}_{H_2,M})} \qquad \text{(A 2.16)}$$

$$E = \frac{D^{e*}_{H_2,M}\; p_{H_2,s}}{3\, D^{e*}_{CO,M}\; p_{CO,s}} - 1 \qquad \text{(A 2.17)}$$

Mit $p_{H2,s}/p_{CO,s} \geq 10$ (vgl. Abschnitt 5.1.2), der Annahme $K_{CO} >> K_{H2}$ und bei Knudsendiffusion im Katalysatorkorn

$$\frac{D^{e*}_{CO,M}}{D^{e*}_{H_2,M}} = \frac{D^{e}_{CO,K}}{D^{e}_{H_2,K}} = \frac{(M_{H_2})^{0,5}}{(M_{CO})^{0,5}} = 0,27 \qquad \text{(A 2.18)}$$

lauten die Gleichungen (A 2.16) und (A 2.17) wie folgt:

$$K\, p_{CO,s} \approx \frac{K_{CO}\, p_{CO,s}}{1 + K_{H_2}\, p_{H_2,s}} \qquad \text{(A 2.19)}$$

$$E \approx \frac{p_{H_2,s}}{p_{CO,s}} \geq 10 \qquad \text{(A 2.20)}$$

Setzt man als Grenze für Stofftransporteinfluß im Katalysatorkorn $\eta \geq 0{,}7$, so erhält man für den kleinstmöglichen Wert von $K\, p_{CO,s} = 0$ und mit $E \geq 10$ aus dem entsprechenden Satterfield-diagramm für den maximal zulässigen Thielemoduluswert $\Phi_L^{Max} = 1$.

Wärmetransport im Katalysatorkorn

Die Temperaturdifferenz im Katalysatorkorn ΔT_K kann wie folgt abgeschätzt werden (s = surface; i = im Korn):

$$\Delta T_K = (T_i - T_s) = \frac{(-\Delta H_R^o)\, D_{CO,M}^{e*}}{\lambda_e\, R\, T} \; (p_{CO,s} - p_{CO,i}) \qquad \text{(A 2.21)}$$

Die Größe der Temperaturdifferenz hängt vom Einfluß der Porendiffusion auf die chemische Reaktion ab. Für großen Stofftransporteinfluß geht $p_{CO,i}$ gegen Null und man erhält den Maximalwert ΔT_K^{Max}.

Ferner kann das Anderson-Kriterium angewandt werden /174/:

$$\frac{\left|-\Delta H_R^o\right| \; r_{CO} \; \rho_B \; (0{,}5 \; d_p)^2}{\lambda_e \quad T_s} < 0{,}75 \; \frac{R \; T_s}{E_i} \qquad \text{(A 2.22)}$$

Ist das Kriterium erfüllt, kann das Katalysatorkorn als isotherm betrachtet werden.

A 3 Abschätzung der Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorschüttung des Kreislaufreaktors

Um Stoff- und Wärmeübergangszahlen berechnen zu können (vgl. Anhang A 2), muß die Strömungsgeschwindigkeit durch die Katalysatorschüttung u_B bekannt sein. Berty /156/ hat dazu den vom Turbinenrührer des Kreislaufreaktors erzeugten Druckabfall über die Katalysatorschüttung Δp gemessen und gefunden, daß das Verhältnis von Δp zur Gasdichte ρ_M für den Gasdichtebereich $4 \leq \rho_M \leq 25$ kg/m^3 nur von der Drehzahl n (in rpm) des Turbinenrührers und nicht vom Verhältnis der Schütthöhe zum Partikeldurchmesser des Katalysators L_{Sch}/d_p abhängt:

$$Z = \frac{\Delta p}{\rho_M \; g} = 1{,}10 \; \left(\frac{n}{1000}\right)^2 \qquad \blacksquare \text{ Gas} \qquad \text{(A 3.1)}$$

$$L_{Sch}/d_p = 7{,}8$$

Analoge Messungen von U. Gantz /175/ zeigen innerhalb der Genauigkeit solcher Korrelationen von $\pm$ 20 % eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Berty. Die von U. Gantz angegebenen Turbinendrehzahlen sind aufgrund eines bei ihm aufgetretenen Fehlers der Drehzahlbestimmung zu verdoppeln. Man erhält dann aus seinen Daten folgende für den Turbinenrührer des Kreislaufreaktors charakteristische Korrelation:

$$Z = \frac{\Delta p}{\rho_M \, g} = 1{,}11 \; \left(\frac{n}{1000}\right)^{1{,}7} \quad \text{m Gas} \qquad \text{(A 3.2)}$$

$$L_{Sch}/\bar{d}_P = 3{,}1 \text{ und } 5{,}0$$

$$9{,}9 \leq \rho_M \leq 17 \quad \text{kg/m}^3$$

Der durch den Turbinenrührer des Kreislaufreaktors erzeugte Druckabfall muß gleich dem Druckabfall über die Katalysatorschüttung sein, der sich durch die Ergungleichung /172/ beschreiben läßt:

$$\frac{\Delta p}{\rho_M \, g} = \frac{u_B^2}{g} \; \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \; \frac{L_{Sch}}{\bar{d}_P} \left[\frac{150 \, \eta \, (1-\varepsilon)}{\bar{d}_P \, u_B \, \rho_M} + 1{,}75 \right] \qquad \text{(A 3.3)}$$

Durch Kombination von Gleichung (A 3.3) mit (A 3.1) oder (A 3.2) erhält man für die Strömungsgeschwindigkeit u_B durch die Katalysatorschüttung:

$$u_B = -A + (A^2 + B)^{0,5}$$

mit

$$A = \frac{75 \, (1-\varepsilon) \, \eta_M}{1{,}75 \, \bar{d}_P \, \rho_M}$$

$$B = g \; Z \; \frac{\bar{d}_P}{L_{Sch}} \; \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon) \; 1{,}75}$$

Unter den experimentellen Bedingungen (Tabelle 9, Anhang A 8.1) gilt $A << B$, so daß die Strömungsgeschwindigkeit proportional der Wurzel aus B wird. Bei der Berechnung von u_B wurde der Mittelwert für Z der Gleichungen (A 3.1) und (A 3.2) als Schätzwert für den in dieser Arbeit verwendeten Bertyreaktor zugrunde gelegt.

A 4 Berechnung des effektiven Kohlenmonoxiddiffusionskoeffizienten für ein Mehrkomponentengasgemisch nach Hugo /176/

Die Methanisierung läuft mit Stickstoff als Inertgas nach folgender Reaktion ab:

$$CO + 3\,H_2 + N_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O + N_2 \qquad \text{(A 4.1)}$$

Der stöchiometrische Koeffizient ν_Z für die Komponente Z wird negativ für die Reaktanden und positiv für die Produkte gesetzt:

	CO	H_2	CH_4	H_2O	N_2
Z	1	2	3	4	5
ν_Z	-1	-3	+1	+1	± 1

Für den effektiven Kohlenmonoxiddiffusionskoeffizienten in der Gasmischung im Übergangsgebiet zwischen Gasphasen- und Knudsendiffusion gilt mit Kohlenmonoxid als Unterschußkomponente:

$$\frac{1}{D_{1M}^{e*}} = \sum_{Z=2}^{n} \frac{x_Z + \nu_Z x_1}{D_{1Z}^{e*}} \qquad \text{(A 4.2)}$$

Gleichung (A 4.2) lautet mit $x_{H_2O} \simeq x_{CH_4}$:

$$\frac{1}{D_{1M}^{e*}} = \frac{x_2 - 3x_1}{D_{12}^{e*}} + (x_3 + x_1)\left(\frac{1}{D_{13}^{e*}} + \frac{1}{D_{14}^{e*}}\right) + \frac{x_5}{D_{15}^{e*}} \qquad \text{(A 4.3)}$$

Die effektiven binären Kohlenmonoxiddiffusionskoeffizienten im Übergangsgebiet erhält man aus (Z = 2,3,4,5):

$$\frac{1}{D^{e*}_{1Z}} = \frac{1}{D^{e}_{1Z}} + \frac{1}{D^{e}_{1K}} \quad \frac{(M_Z)^{0,5}}{\sum_{Z=1}^{n} x_Z \, (M_Z)^{0,5}} \qquad \text{(A 4.4)}$$

Für den effektiven Knudsendiffusionskoeffizienten von Kohlenmonoxid des RCH 18/10-Katalysators gilt nach Tran Vinh /161/:

$$D^{e}_{1K} = K_o \cdot \left(\frac{8 \, R \, T}{\pi \, M_1}\right)^{0,5} = 7{,}1 \cdot 10^{-8} \, (T)^{0,5} \quad m^2/s \qquad \text{(A 4.5)}$$

Die binären effektiven Diffusionskoeffizienten sind über den Tortuositätsfaktor τ und die Volumenporosität ε_v mit den binären Gasphasendiffusionskoeffizienten, die Literaturdaten /163/ entnommen wurden, verknüpft (Z = 2,3,4,5):

$$D^{e}_{1Z} = (\varepsilon_v/\tau) \; D_{1Z} \qquad \text{(A 4.6)}$$

mit $\varepsilon_v/\tau = 0{,}086$ (Tran Vinh /161/)

Die für die jeweilige Gaszusammensetzung gemäß Gleichung (A 4.3) unter Berücksichtigung von (A 4.4) bis (A 4.6) ermittelten Kohlenmonoxiddiffusionskoeffizienten sind im Anhang A 8.1 aufgelistet.

A 5 Berechnungsformeln für Gasmischungsgrößen

Nachfolgend sind die Berechnungsformeln zur Bestimmung der im Anhang A 8.1 aufgeführten Gasmischungsgrößen angegeben:

Dichte

$$\rho_M = \frac{p_{tot}}{R\,T} \sum_i x_i M_i = \frac{1}{R\,T} \sum_i p_i M_i \qquad \text{(A 5.1)}$$

Molare Wärmekapazität

$$C_{p,M} = \sum_i x_i C_{p,i} \qquad \text{(A 5.2)}$$

Viskosität (Bird et al. /172/)

$$\eta_M = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_i \eta_i}{\sum_{j=1}^{n} x_j \Phi_{ij}} \qquad \text{(A 5.3)}$$

$$\Phi_{ij} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)^{-0,5} \left[1 + \left(\frac{\eta_i}{\eta_j}\right)^{0,5} \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{0,25}\right]^2 \qquad \text{(A 5.4)}$$

Wärmeleitfähigkeit (Bird et al. /172/)

$$\lambda_M = \sum_{i=1}^{n} \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^{n} x_j \Phi_{ij}} \qquad \text{(A 5.5)}$$

Φ_{ij} identisch Gleichung (A 5.4)

Diffusionskoeffizient der Komponente i in der Gasmischung (Satterfield /163/)

$$D_{i,M} = \frac{1 - x_i}{\sum_{\substack{j=1 \\ i=j}}^{n} (x_j / D_{ij})} \qquad \text{(A 5.6)}$$

A 6 Struktur des verwendeten Parameterschätzprogramms

Das verwendete Parameterschätzprogramm /158/ ist wie folgt aufgebaut:

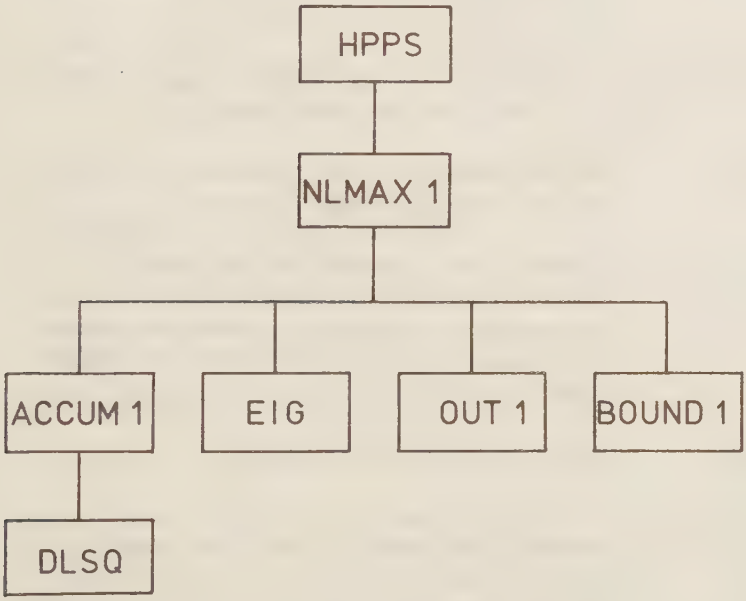


Abb. 21 Struktur des Parameterschätzprogramms

Den einzelnen Programmteilen kommt dabei folgende Funktion zu:

HPPS	Hauptprogramm, ruft NLMAX 1 auf.
NLMAX 1	Liest Steuerparameter ein, sucht das Optimum der Zielfunktion und ruft die Unterprogramme ACCUM 1, EIG, OUT 1 und BOUND 1 auf.
ACCUM 1	Berechnet den Wert der Zielfunktion und deren erste Ableitung nach den Parametern.
EIG	Führt Matrixskalierungen, Eigenwertberechnungen und Vektornormierungen durch.
OUT 1	Berechnet nach Auffinden des Optimums die statistischen Angaben (Standardabweichungen der Parameter, Abweichungsquadrate der Einzelabweichungen $(Y_i - \hat{Y}_i)$ und bewirkt den Endausdruck, ruft EIG auf.
BOUND 1	Berechnet die Randbedingungen.
DLSQ	Dieses Unterprogramm muß vom Benutzer erstellt werden. Es berechnet die Modellgleichungen und ihre Ableitungen nach den Parametern. Dieses Unterprogramm wurde so modifiziert, daß es möglich war, über eine Parameterliste im Datensatz Parameter auszuwählen, deren Wert geschätzt oder denen ein konstanter Wert (z.B. Exponenten) zugewiesen werden sollte.

A 7 Verwendete Chemikalien - Spezifikationsliste

Gase und Gasgemische der Firma Messer-Griesheim (Essen):

a) Gase und Gasgemische zur Methansynthese	Reinheit
CO	99,97 %
H_2	99,999 %
N_2	99,996 %
12 % CO; 88 % N_2	99,97 %; 99,999 %
1,5 % CO; 98,5 % N_2	99,97 %; 99,999 %

b) Eichgasgemische mit Zertifikat
(Analysentoleranz: $\pm$ 2 % relativ)

4,96 % CO; 5,02 % CO_2; 4,95 % CH_4; Rest N_2

1,50 % CO; 1,52 % CO_2; 95 % N_2;
Rest C_4-Kohlenwasserstoffe

9,66 % CH_4; Rest Argon

Katalysator

RCH 18/10-Methanisierungskatalysator der Firma Ruhrchemie AG/ Oberhausen (weitere Angaben vgl. Tabelle 7).

Spezifikationsliste

Lfd.Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
1	1	Spezial Magnet Rührreaktor (Kreislaufreaktor)	Autoclave Engineers	MAWP 370	0,75 l; 343°C; 254,93 bar
2	1	Gaschromatograph	Varian, Darmstadt	1420-1	WLD bis 400°C
3	1	Binos-IR-Gerät	Leybold-Heraeus	1.2	Kanal1: 0-3000 ppm CO Kanal2: 0-1,5 % CH_4
4	1	Integrator	Hewlett & Packard, USA	HP 3380 A	
5	1	Potentiometerschreiber	BBC/Metrawatt, Nürnberg	Servogor S	Mehrbereichsausführung (100V-0,5mV), breite Ausführung (250 mm)
6	1	Digital Multimeter	Keithley (D)	179 TRMS	
7	1	Kondensator	Eigenbau		bis 40 bar
8	1	Misch-/Trockenkammer	Eigenbau		bis 40 bar
9	2	Druckanzeigegeräte	Alexander Wiegand	311/160	40 bar

Fortsetzung Spezifikationsliste

Lfd.Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
10	1	Manometer	Alexander Wiegand	WIKA	1 bar
11	3	Metallmembran-druckminderer	l'Air liquide	DE 38/50	400 bar Vordruck, 80 bar Hinterdruck
12	1	Druckhalteventil (Back Pressure Regulator)	Hoke Handelsgesell-schaft, Frankfurt	BPR 40-600-4-K-BK	bis 40 bar
13	2	Magnetventile	Metzenauer & Jung, Wuppertal-Elberfeld		bis 35 bar
14	4	Kleinfeinregu-liereckventile	Haage, Mülheim (Ruhr)	104.04 S	
15	1	Vollsichtdurch-flußmesser, Rohr-Größe: R-2-15-AAA	Brooks/Veenendaal (NL)	2-1114-6 MFB	CO oder CO/N_2-Gemische (Glasschwimmer) 2 - 37 Nl/h bei 20 bar und Raumtemperatur
16	1	Vollsichtdurch-flußmesser, Rohr-Größe: R-2-15-AAA	Brooks/Veenendaal (NL)	2-1114-6 MFB	H_2 (Saphirschwimmer) 10 - 145 Nl/h bei 20 bar und Raumtemperatur
17	1	Vollsichtdurch-flußmesser, Rohr-Größe: R-2-15-D	Brooks/Veenendaal (NL)	2-1114-6 MFB	N_2 (Edelstahlschwimmer) 15 - 280 Nl/h bei 20 bar und Raumtemperatur

Fortsetzung Spezifikationsliste

Lfd.Nr.	Anzahl	Gegenstand	Hersteller	Typ	technische Daten
18	1	Rotameter	Rota, Apparatebau, Köln	L 0,25/14	Luft 0,533-15,206 l/h Wasser 7,257-290,234 ml/h
19	1	Rotameter	Rota, Apparatebau, Köln	L 6,3/250	Luft 11,144-252,331 l/h Wasser 0,151-6,129 l/h
20	1	Rotameter	Rota, Apparatebau, Köln	L/0,16/10	Luft 0,382-11,321 l/h Wasser 5,198-201,373 ml/h
21	1	Gasuhr	Ritter KG, Bochum		nasse Bauart
22	2	Thermoelemente	Philips	CA 4 D 100/ 2000	Ni-Cr-Ni
23	1	Thermoelement-vergleichs-stelle	Eigenbau		32°C
24	1	Thyristor-schalter	Hartmann & Braun	RMYZ-20	220 V, 20 A
25	1	Temperaturregler	Hartmann & Braun	Bitric M1B	20-600°C Ni-Cr-Ni mit Spannungsausgang

A 8 Datentabellen

Im ersten Teil dieses Abschnitts sind die Daten, die zur Berechnung von Wärme- und Stofftransporteinflüssen benötigt werden, im zweiten Teil die Meßdaten aufgelistet. Die Erläuterung der Symbole mit Angabe der verwendeten Einheiten ist im Symbol- und Einheitenverzeichnis auf Seite 155 ff zu finden.

A 8.1: Daten zur Bestimmung von Transporteinflüssen

Charge/ lfd.Nr.	T	p_{tot}	$\bar{p}_{CO}$	$\bar{p}_{H_2}$	$\bar{p}_{N_2}$	$\bar{p}_{H_2O}$ +)	$\eta_M \cdot 10^5$	$\lambda_M \cdot 10^2$	ρ_M	$\bar{c}_{p,M}$	$\bar{R}_M$	$\bar{D}_{CO,M} \cdot 10^6$	$\bar{D}_{H_2,M} \cdot 10$
II/1	557	20	0,15	5,4	11,7	1,36	2,57	8,6	8,4	32	19,4	4,1	11,0
II/2	557	20	0,38	8,6	5,5	2,74	2,27	11,9	5,9	34	13,8	4,8	11,0
II/3	557	20	0,21	12,7	3,6	1,75	2,17	16,4	4,1	33	9,6	6,0	11,0
III/1	485	20	0,14	3,0	16,8	0,03	2,47	5,7	11,9	30	24,1	2,8	8,4
III/2	485	20	0,092	5,0	14,7	0,09	2,44	7,1	10,6	30	21,4	3,0	8,4
III/3	485	20	0,20	6,1	13,6	0,05	2,43	8,0	9,9	30	20,0	3,2	8,4
III/4	485	20	0,11	9,6	10,1	0,13	2,36	11,1	7,7	30	15,5	3,8	8,4
III/5	485	20	0,18	15,0	4,6	0,11	2,08	17,3	4,2	30	8,4	5,3	8,4
III/6	553	20	0,23	4,7	12,1	1,5	2,57	8,0	8,8	32	20,3	3,9	11,0
III/7	553	20	0,039	10,0	5,4	2,3	2,27	13,3	5,4	34	12,5	5,1	11,0
IV/1	453	20	0,086	9,9	10,0	0,006	2,37	11,4	8,0	30	15,0	3,8	8,4
IV/2	463	20	0,073	9,8	10,0	0,017	2,37	11,4	7,9	30	15,0	3,8	8,4
IV/3	463	20	0,11	15,0	4,8	0,008	2,10	17,4	4,4	30	8,4	5,4	8,4
IV/4	473	20	0,088	9,9	9,9	0,029	2,36	11,5	7,6	30	15,0	3,9	8,4
IV/5	485	20	0,028	1,1	18,8	0,007	2,48	4,4	13,1	30	26,5	2,6	8,4
IV/6	485	20	0,083	5,0	14,8	0,021	2,45	7,2	10,6	30	21,4	3,0	8,4
IV/7	485	20	0,14	9,8	9,9	0,041	2,36	11,4	7,5	30	15,1	3,8	8,4
IV/8	485	20	0,16	14,9	4,8	0,037	2,10	17,3	4,2	30	8,5	5,3	8,4
IV/9	485	20	0,096	18,4	1,4	0,032	1,62	22,4	2,0	30	4,0	7,2	8,4
IV/10	496	20	0,011	1,3	18,7	0,009	2,48	4,5	12,8	30	26,3	2,6	8,4
IV/11	496	20	0,087	5,1	14,7	0,027	2,45	7,2	10,3	30	21,3	3,1	8,4
IV/12	496	20	0,11	9,9	9,9	0,040	2,36	11,4	7,3	30	15,1	3,8	8,4
IV/13	496	20	0,14	15,1	4,7	0,044	2,10	17,5	4,1	30	8,4	5,3	8,3
IV/14	496	30	0,069	11,4	18,5	0,033	2,42	9,3	13,2	30	18,1	2,5	6,0
IV/15	496	30	0,13	24,8	5,0	0,048	1,94	19,5	4,7	30	6,5	4,3	6,0
IV/16	557	20	0,10	4,8	14,6	0,24	2,71	7,9	9,3	30	21,5	4,0	11,0
IV/17	557	20	0,14	12,0	7,3	0,24	2,51	15,4	5,2	30	12,0	5,7	11,0

+) $\bar{p}_{H_2O} = \bar{p}_{CH_4}$

Fortsetzung A 8.1

Charge/ lfd.Nr.	$u_B \cdot 10^2$	Re	Sc	Pr	$\alpha \cdot 10^{-4}$	$\beta \cdot 10^2$	$D^{e*}_{CO,M} \cdot 10^7$
II/1	124	2852	0,75	0,49	0,15	7,5	2,9
II/2	123	2261	0,80	0,47	0,17	7,7	3,8
II/3	123	1635	0,88	0,45	0,19	8,1	4,4
III/1	63	426	0,74	0,54	0,15	7,6	2,0
III/2	63	381	0,77	0,48	0,17	7,7	2,2
III/3	62	356	0,77	0,46	0,16	7,8	2,3
III/4	61	280	0,81	0,41	0,20	8,1	2,7
III/5	58	163	0,93	0,43	0,23	8,4	3,6
III/6	61	295	0,74	0,51	0,16	8,4	2,8
III/7	59	197	0,82	0,46	0,20	8,7	3,8
IV/1	61	290	0,78	0,42	0,22	8,2	2,4
IV/2	61	286	0,79	0,42	0,21	8,2	2,5
IV/3	58	170	0,88	0,43	0,24	8,6	3,3
IV/4	61	276	0,80	0,41	0,21	8,2	2,6
IV/5	64	470	0,73	0,64	0,13	7,5	1,9
IV/6	63	380	0,77	0,48	0,17	7,7	2,2
IV/7	61	272	0,83	0,41	0,21	8,0	2,7
IV/8	58	161	0,94	0,43	0,23	8,4	3,5
IV/9	52	90	1,13	0,54	0,22	8,3	4,5
IV/10	63	458	0,75	0,63	0,13	7,4	2,0
IV/11	62	368	0,77	0,48	0,17	7,7	2,2
IV/12	61	264	0,85	0,41	0,20	7,9	2,7
IV/13	57	157	0,97	0,43	0,23	8,3	3,6
IV/14	64	486	0,73	0,43	0,25	7,3	1,7
IV/15	59	201	0,96	0,46	0,30	7,9	2,9
IV/16	62	295	0,73	0,48	0,16	8,3	2,6
IV/17	59	168	0,85	0,41	0,20	8,9	3,6

A 8.2: Meßdaten

T = 557 K		p_{tot} = 20 bar			d_P = 7,0 mm			m = 10 g		CHARGE II		
Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$p_{CO_2} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	$r_{CO_2} \cdot 10^4$	Φ_L
17	82,5	122,5	88,3	-	0,022	4,7	0,16	-	4,6	-	-	14,4
1	2	58,5	95,2	99,8	0,044	6,2	0,86	3,8	11,8	0,1	0,5	17,7
6	22	60	93,7	99,8	0,060	6,3	0,88	3,6	12,4	0,1	0,5	13,8
3	11	98	89,5	99,4	0,15	6,4	1,22	13	28,5	0,8	3,0	12,7
4	14	98	89,2	99,4	0,15	6,5	1,22	12,6	28,8	0,8	2,9	12,8
13	55,5	64,5	90,4	99,5	0,20	4,6	1,80	30,9	28,8	0,7	4,9	9,6
14	60	430	58,0	99,4	0,20	4,5	0,28	2,8	26,5	0,8	2,7	9,0
8	34	57	89,8	99,2	0,32	3,1	2,60	99	39,0	1,6	14,5	8,1
11	46,5	44	91,0	99,1	0,37	4,5	3,48	139	42,7	1,9	16,5	7,8
5	18	56	88,4	99,8	0,46	4,5	3,16	163	48,6	3,0	24,3	7,1
20	91	73	88,0	99,3	0,38	8,6	2,74	41,4	52,0	1,9	7,8	6,9
18	83,5	118	90,7	-	0,020	12,1	0,20	-	5,3	-	-	12,0
10	42,5	74	93,7	100	0,066	13,2	0,98	1,9	16,9	0,1	0,3	11,1
21	92,5	88	90,9	99,7	0,15	12,6	1,50	5,6	32,0	0,4	1,2	9,5
12	50,5	43	93,7	99,6	0,26	12,1	3,76	37,3	44,8	1,0	4,4	7,6
22	94	447	60,5	99,4	0,37	12,7	0,56	3,5	57,9	1,6	3,6	6,9
19	85	63	90,5	99,3	0,37	12,7	3,50	37,9	59,7	2,0	6,5	7,1
Referenzpunkt			T = 557 K			p_{tot} = 20 bar						
2	8	60	94,1	99,7	0,070	5,4	1,10	8,3	15,7	0,2	1,2	14,9
7	31	59	93,3	99,7	0,081	5,8	1,10	7,2	15,5	0,2	1,0	12,8
9	40	61	92,8	99,7	0,087	5,8	1,12	7,0	16,1	0,2	1,0	12,3
15	70,5	60	92,9	100	0,081	6,0	0,96	4,6	14,3	0,1	0,6	11,7
16	76,5	64,5	92,3	99,8	0,076	5,6	0,90	4,6	13,7	0,1	0,7	12,1
23	95,5	59	92,7	98,6	0,080	6,5	1,00	3,8	14,0	0,1	0,5	11,8

Fortsetzung A 8.2

T = 553 K	p_{tot} = 20 bar				d_p = 1,4 mm			m = 7 g		CHARGE III	
Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{Kw}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	$r_{CO_2} \cdot 10^3$	Φ_L
4	7	26	99,3	99,5	0,033	4,6	4,4	48,0	1,3	2,6	4,4
11	36,5	245	93,1	98,8	0,085	4,7	1,1	91,6	5,3	2,2	3,2
21	68,5	250	91,5	98,6	0,10	4,6	1,1	89,5	6,3	1,9	2,7
14	45,5	245	91,4	98,4	0,11	4,5	1,1	90,1	7,2	2,7	2,5
17	58	250	89,7	97,8	0,12	4,7	1,0	86,8	9,6	1,9	2,2
22	70,5	250	90,2	97,7	0,12	4,6	1,0	90,2	10,7	3,1	2,4
12	39	218	90,7	97,9	0,14	4,6	1,3	95,0	10,1	4,7	2,0
23	72,5	255	88,1	97,7	0,15	4,6	1,0	90,2	10,7	3,1	1,8
15	50	126	93,6	96,8	0,16	4,6	2,0	91,5	15,3	7,2	1,7
13	42,5	160	69,3	89,7	0,68	4,8	1,3	63,9	36,7	6,2	0,29
16	57,5	135	64,3	89,1	0,84	5,6	1,4	52,0	31,8	4,0	0,18
2	5	81,5	98,4	99,6	0,039	10,0	2,3	69,6	1,2	0,9	3,9

T = 485 K	p_{tot} = 20 bar							$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
85	312	204	40,6	91,6	0,039	3,0	0,04	1,6	2,4	1,1	0,15
82	296	116	15,5	82,3	0,17	2,9	0,04	0,9	1,3	1,4	0,018
90	319,5	171,5	6,7	80,9	0,22	3,1	0,01	0,7	1,1	1,3	0,012
55	216,5	145	76,7	96,8	0,028	5,3	0,08	4,1	4,2	0,7	0,51
63a	240,5	197,5	40,7	-	0,064	4,0	0,04	2,8	3,0	-	0,15
63b	240,5	151	40,5	-	0,088	5,5	0,06	2,9	3,1	-	0,11
29	120,5	64	52,6	88,0	0,13	5,3	0,14	2,2	2,2	1,5	0,056
28	113,5	64,5	46,9	87,5	0,15	4,8	0,12	2,1	2,1	1,5	0,047
81	294	140	55,5	94,0	0,053	6,2	0,06	2,8	3,8	1,2	0,17
87	315,5	135	51,5	94,2	0,054	5,9	0,06	2,3	3,6	1,1	0,14
83	298	124	22,8	87,6	0,17	6,1	0,06	1,7	2,4	1,7	0,032
86	314	132,5	11,5	84,8	0,27	6,2	0,04	1,3	1,9	1,7	0,015
78	286	92,5	8,0	80,2	0,44	6,2	0,04	1,0	1,3	1,6	0,007
39	175	74	98,5	99,8	0,0028	9,5	0,18	4,4	4,5	0,05	4,4
41	183	221	94,5	99,7	0,0052	9,4	0,08	6,2	6,4	0,1	3,4
40	181	72	97,6	99,7	0,0063	9,5	0,26	6,0	6,2	0,1	2,7
42	185	144	95,7	99,7	0,0063	9,6	0,14	6,4	6,7	0,1	2,9
38	171	74	97,1	99,3	0,0075	9,5	0,26	6,0	6,2	0,2	2,4

Fortsetzung A 8.2

Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
43	186	145	94,8	99,4	0,0083	9,4	0,14	6,9	7,2	0,2	2,4
35a	151	74,5	96,9	99,4	0,0087	9,8	0,24	6,4	6,5	0,2	2,8
37	166,5	74	96,6	99,4	0,0095	9,2	0,28	6,4	6,6	0,2	1,8
45	191	145	93,9	99,2	0,010	9,5	0,16	7,1	7,4	0,3	2,0
48	199	145	91,1	99,2	0,015	9,5	0,16	6,9	7,2	0,3	1,3
50	202,5	147,5	85,5	98,3	0,024	9,6	0,14	6,6	6,9	0,6	0,76
46	194	145,5	81,6	-	0,032	9,5	0,14	6,5	6,8	-	0,57
60	230	149	69,9	-	0,044	9,8	0,10	4,8	5,1	-	0,30
88	316,5	227	49,8	98,8	0,046	9,6	0,04	3,2	4,9	0,8	0,20
59	228	150	66,2	96,5	0,053	9,7	0,10	4,8	5,0	0,9	0,25
57	223	148,5	65,4	96,5	0,056	9,7	0,10	4,8	5,0	0,9	0,24
32	131,5	79,5	53,8	91,4	0,13	9,5	0,16	3,6	3,6	1,7	0,078
34	145	77,5	55,1	91,6	0,14	9,5	0,16	3,6	3,7	1,7	0,073
61	235	80,5	51,8	92,2	0,14	9,5	0,14	3,1	3,3	1,4	0,057
67	253,5	49	58,7	91,2	0,14	9,5	0,20	2,9	3,3	1,6	0,057
51	206,5	83	40,9	90,4	0,20	9,5	0,14	3,1	3,2	1,7	0,046
53	210	107,5	28,1	89,5	0,24	9,6	0,10	2,8	2,9	1,7	0,034
65	248	58	30,6	87,0	0,29	9,7	0,14	2,2	2,4	1,8	0,020
94	340,5	182	8,4	87,1	0,33	9,7	0,02	1,5	2,7	2,0	0,012
52	208	112	13,8	85,3	0,44	9,5	0,08	2,1	2,2	1,9	0,013
74	274	71	14,9	84,0	0,47	9,6	0,08	1,7	2,1	2,0	0,010
58	224,5	147	93,1	99,7	0,011	14,9	0,16	7,2	7,5	0,1	1,4
91	320,5	177	62,9	98,1	0,044	15,0	0,08	4,1	6,4	0,6	0,18
54	214	156	71,7	98,0	0,052	15,0	0,14	6,5	6,8	0,7	0,25
56a	218	157	65,2	-	0,062	15,0	0,12	5,8	6,0	-	0,20
80	291,5	93,5	62,6	95,9	0,086	15,1	0,14	4,1	5,6	1,2	0,10
31	130,5	110	51,4	94,1	0,14	15,0	0,14	4,7	4,8	1,5	0,070
62	237,5	101	43,0	93,0	0,17	14,5	0,12	3,8	4,0	1,5	0,044
89	318,5	122,5	31,3	93,1	0,18	15,1	0,08	2,9	4,6	1,7	0,034
93	339,5	177	11,4	90,0	0,33	15,0	0,04	2,1	3,8	2,1	0,013
75	277	62,5	23,4	87,5	0,42	15,1	0,12	2,3	2,8	2,0	0,010
95	342	113	9,8	85,7	0,52	15,0	0,04	1,7	3,0	2,5	0,007
Referenzpunkt			T = 485 K			p_{tot} = 20 bar					
33	136,5	78	59,6	92,2	0,12	9,4	0,18	4,0	4,0	1,7	0,095
35b	151	76,5	68,8	93,5	0,085	9,8	0,24	4,2	4,3	1,5	0,14

Fortsetzung A 8.2

Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
36	160	76,5	58,9	92,5	0,11	9,5	0,16	3,6	3,7	1,5	0,093
56b	218	145	48,9	-	0,092	9,8	0,08	4,1	4,3	-	0,12
64	244,5	129,5	48,0	93,4	0,10	9,5	0,10	3,7	4,0	1,4	0,10
66	250,5	132,5	48,5	92,8	0,10	9,5	0,10	3,7	4,1	1,6	0,10
68	255,5	294	29,6	93,3	0,10	9,4	0,04	3,8	4,2	1,5	0,10
69	260	41,5	69,8	92,4	0,10	9,3	0,24	2,9	3,4	1,4	0,084
70	263,5	132	43,2	93,3	0,11	9,5	0,08	3,2	3,9	1,4	0,084
71	267	129,5	47,4	-	0,10	9,6	0,08	3,7	4,4	-	0,10
72	269,5	71,5	60,0	93,4	0,10	9,4	0,16	3,3	4,0	1,4	0,091
73	272	130	44,2	95,1	0,11	9,6	0,08	3,2	3,9	1,5	0,084
76	280,5	129	39,1	93,3	0,11	9,7	0,06	2,8	3,6	1,3	0,090
77	283,5	129,5	48,3	93,1	0,090	10,0	0,08	3,3	4,3	1,6	0,10
79	289,5	131	48,3	93,6	0,095	9,6	0,10	3,5	4,7	1,6	0,11
84	310,5	131	38,3	92,8	0,11	9,6	0,06	2,6	3,9	1,5	0,064
92	338	218	25,7	94,5	0,10	9,7	0,04	2,3	4,1	1,2	0,061
96	343	218	23,6	93,3	0,11	9,6	0,04	2,3	4,2	1,5	0,056

Fortsetzung A 8.2

T = 453 K		p_{tot} = 20 bar			d_p = 1,4 mm			m = 7 g			CHARGE IV
Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
68	443	258,5	34,6	-	0,0079	9,9	0,0042	0,34	0,48	-	0,12
67	442	259	27,2	-	0,010	9,9	0,0037	0,31	0,43	-	0,090
66	441	260	17,3	-	0,016	9,9	0,0034	0,28	0,39	-	0,049
21	331	161	17,0	-	0,043	9,9	0,0088	0,36	0,36	-	0,024
69	444,5	165	8,7	96,5	0,048	9,9	0,0044	0,23	0,33	0,06	0,013
20	330	52	8,0	84,7	0,18	9,9	0,014	0,20	0,20	0,18	0,003
65	439	91	1,6	77,3	0,29	10,2	0,0048	0,11	0,15	0,22	0,001
T = 463 K		p_{tot} = 20 bar									
29	358	139	94,2	-	0,0014	9,9	0,023	1,01	1,01	-	2,0
27	351,5	144	90,4	-	0,0026	10,0	0,024	1,13	1,13	-	1,2
33	365,5	138	90,6	-	0,0028	9,7	0,027	1,18	1,18	-	1,2
28a	351,5	141	88,3	-	0,0038	9,8	0,029	1,29	1,29	-	0,96
28b	356	141	82,7	-	0,0058	9,8	0,028	1,25	1,25	-	0,61
32	364	138	68,8	-	0,011	9,8	0,024	1,07	1,07	-	0,27
31	363	139	58,7	97,4	0,016	9,8	0,023	0,98	0,98	0,13	0,17
25	347	109	50,4	96,6	0,025	9,9	0,025	0,86	0,86	0,15	0,098
30	361,5	139	47,0	96,5	0,025	9,8	0,022	0,95	0,95	0,17	0,11
36	374,5	109	43,0	94,4	0,030	9,8	0,023	0,74	0,75	0,22	0,069
81	474	110,5	22,2	92,5	0,042	10,0	0,012	0,39	0,74	0,30	0,027
26	349	142	14,3	92,4	0,086	10,0	0,013	0,56	0,56	0,23	0,018
34	369	115	4,2	85,3	0,18	9,9	0,012	0,37	0,37	0,32	0,005
35	372,5	101,5	3,5	81,4	0,33	9,8	0,011	0,28	0,28	0,32	0,002
84	480	174	70,4	-	0,0060	15,1	0,014	0,79	1,50	-	0,29
83	477	175	36,7	-	0,018	15,2	0,010	0,58	1,10	-	0,069
82	475,5	175,5	18,3	94,2	0,041	15,1	0,0091	0,48	0,91	0,28	0,025
88	487,5	179	6,8	94,2	0,092	14,9	0,0064	0,36	0,68	0,21	0,005
85	481,5	174	4,3	-	0,14	15,1	0,0065	0,36	0,68	-	0,005
87	485,5	177,5	2,8	91,0	0,20	14,9	0,0057	0,30	0,57	0,28	0,003
86	483,5	177	1,9	87,5	0,26	15,0	0,0048	0,24	0,45	0,32	0,002
T = 473 K		p_{tot} = 20 bar									
40	382,5	123	94,6	-	0,0017	9,8	0,030	1,16	1,21	-	1,9
60	431	96,5	92,6	-	0,0037	9,8	0,046	1,43	1,88	-	1,1

Fortsetzung A 8.2

Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
63b	436	99	85,6	-	0,0068	9,9	0,040	1,27	1,72	-	0,52
63a	436	99	77,5	-	0,011	9,9	0,038	1,19	1,61	-	0,30
62	434	99,5	72,3	-	0,014	9,9	0,037	1,18	1,58	-	0,24
58	428	95,5	63,3	97,8	0,022	10,0	0,037	1,10	1,43	0,16	0,14
39	380,5	123	58,9	97,6	0,024	9,9	0,035	1,33	1,38	0,17	0,16
38	379	125	39,0	94,3	0,047	10,0	0,030	1,13	1,17	0,35	0,069
64	437	129	25,3	96,0	0,058	9,8	0,019	0,77	1,05	0,22	0,037
57	426,5	129,5	26,9	94,5	0,061	9,9	0,022	0,85	1,10	0,32	0,034
59	429,5	107	17,1	93,4	0,11	9,9	0,022	0,71	0,93	0,33	0,018
37	377	110,5	11,8	83,3	0,18	9,8	0,024	0,71	0,73	0,73	0,012
56	425	101,5	6,3	79,1	0,27	10,1	0,019	0,49	0,63	0,83	0,005
61	432,5	111,5	3,6	82,8	0,42	10,2	0,012	0,36	0,48	0,50	0,002
T = 485 K		p_{tot} = 20 bar									
119	535	173,5	87,2	-	0,0015	1,1	0,010	0,57	1,38	-	1,5
120	536,5	173	83,9	-	0,0023	1,1	0,012	0,66	1,60	-	1,1
121b	538	174	41,5	-	0,011	1,1	0,0080	0,43	1,05	-	0,15
91	492,5	241	21,6	93,2	0,017	1,1	0,0047	0,33	0,63	0,23	0,078
121a	536,5	174	25,2	-	0,019	1,0	0,0060	0,35	0,85	-	0,068
102	509	215	4,5	-	0,064	1,2	0,0022	0,15	0,28	-	0,008
101	508	211,5	3,4	49,3	0,085	1,2	0,0034	0,11	0,21	1,08	0,005
118	534	151,5	89,4	-	0,0028	4,9	0,024	1,14	2,75	-	1,4
117	533	152	75,1	98,6	0,0081	4,9	0,024	1,16	2,79	0,19	0,49
106	515,5	117	67,2	97,6	0,014	5,1	0,028	1,04	2,16	0,27	0,25
105	514	117,5	36,0	-	0,037	5,0	0,020	0,76	1,53	-	0,071
100	507	109	36,3	92,7	0,048	5,2	0,026	0,84	1,59	0,63	0,059
104	512,5	115	11,7	-	0,10	5,2	0,014	0,52	1,02	-	0,017
99	505,5	111,5	9,0	83,0	0,18	5,1	0,016	0,46	0,87	0,89	0,008
114	527,5	63	6,2	78,4	0,27	5,3	0,018	0,29	0,69	0,95	0,003
49b	409	191	93,4	-	0,0015	9,9	0,021	1,27	1,50	-	2,4
49a	409	191	92,7	-	0,0021	9,9	0,027	1,63	1,92	-	2,2
45	398,5	209,5	93,2	-	0,0021	9,9	0,029	1,92	2,16	-	2,5
48	407	190	91,8	-	0,0040	9,8	0,045	2,76	3,22	-	1,8
51a	417	193	82,7	-	0,010	9,9	0,048	2,96	3,63	-	0,83
51b	417	193	70,2	-	0,017	9,9	0,040	2,46	3,01	-	0,40
43	392,5	177	73,2	97,8	0,019	9,8	0,052	2,86	3,13	0,36	0,42
51c	417	193	65,8	-	0,020	9,9	0,038	2,36	2,89	-	0,34
54	422	191,5	66,6	98,3	0,020	9,9	0,040	2,42	3,04	0,26	0,34

Fortsetzung A 8.2

Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
71a	448,5	184	57,3	-	0,024	9,7	0,032	1,90	2,76	-	0,22
71b	448,5	184	50,3	97,1	0,029	9,7	0,029	1,68	2,44	0,37	0,16
24	342,5	179,5	47,2	95,8	0,051	10,0	0,046	2,53	2,53	0,56	0,14
42	390,5	178	41,8	94,9	0,059	9,9	0,042	2,27	2,46	0,66	0,11
53	421	177	32,0	94,9	0,067	10,1	0,031	1,66	2,08	0,56	0,069
55	423,5	176	30,3	-	0,071	9,9	0,031	1,76	2,23	-	0,069
44	396	169	34,6	94,9	0,081	10,0	0,041	2,12	2,35	0,63	0,073
112	525	133,5	17,2	90,7	0,095	9,8	0,020	0,76	1,80	0,92	0,022
18	317	88,5	29,8	88,5	0,18	9,9	0,065	1,65	1,65	1,07	0,027
46	402,5	86,5	14,2	83,0	0,31	9,9	0,044	1,02	1,17	1,20	0,010
50	412	98,5	7,5	81,5	0,46	10,0	0,032	0,83	0,99	1,12	0,005
14	284	53	13,8	79,6	0,50	9,5	0,063	0,86	0,86	1,10	0,005
94	497,5	110,5	95,1	-	0,0020	14,9	0,039	1,37	2,60	-	1,4
93	496	111,5	94,3	-	0,0029	14,9	0,048	1,70	3,22	-	1,2
95	500	111,5	92,2	-	0,0044	14,9	0,052	1,86	3,52	-	0,90
96	501,5	112,5	82,1	99,2	0,012	14,9	0,055	1,95	3,70	0,15	0,34
97	502,5	113	68,9	98,5	0,023	14,9	0,050	1,80	3,41	0,26	0,17
98	503,5	110	60,2	-	0,031	15,0	0,047	1,66	3,15	-	0,11
113	526	135	23,2	93,3	0,086	15,1	0,026	1,04	2,46	0,88	0,025
90	491	109,5	14,3	91,9	0,19	15,0	0,031	0,98	1,86	0,82	0,010
92	494,5	111,5	8,3	89,6	0,29	14,8	0,026	0,83	1,57	0,91	0,007
108	518,5	102	3,7	85,6	0,57	15,0	0,020	0,58	1,28	1,08	0,002
115	528,5	88,5	2,7	-	0,57	15,1	0,015	0,44	1,05	-	0,002
109	520	158	67,5	99,2	0,016	18,5	0,034	1,71	3,90	0,16	0,17
107	517	111	14,8	93,6	0,18	18,4	0,031	1,03	2,20	0,75	0,010
T = 496 K			p_{tot} = 20 bar								
144	566	239	85,4	-	0,0013	1,4	0,0080	0,61	1,58	-	1,8
143	565,5	240	84,9	-	0,0024	1,4	0,013	1,03	2,66	-	1,7
145	566,5	240	60,9	-	0,0077	1,3	0,012	0,92	2,38	-	0,46
146	567,5	240	34,8	-	0,015	1,1	0,0086	0,66	1,71	-	0,17
142	564,5	242	13,4	-	0,031	1,3	0,0048	0,37	0,95	-	0,047
135	556	143	92,9	-	0,0019	5,2	0,025	1,14	2,88	-	2,0
134	555,5	144	92,0	-	0,0032	5,1	0,037	1,70	4,29	-	1,3
136	557	145	87,9	-	0,0052	5,2	0,038	1,76	4,46	-	1,1

Fortsetzung A 8.2

Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
137	558	150	67,3	-	0,016	5,2	0,033	1,58	4,01	-	0,34
133	554,5	145	45,5	-	0,033	5,0	0,028	1,16	2,92	-	0,12
141	564	224	8,4	92,7	0,12	5,1	0,011	0,71	1,83	0,72	0,020
139	562	85,5	12,8	82,6	0,19	5,2	0,028	0,62	1,59	1,67	0,012
140	563	89	5,8	83,6	0,33	5,2	0,019	0,46	1,18	1,16	0,005
75a	459	268,5	90,9	-	0,0019	9,9	0,019	1,66	2,57	-	2,4
75b	459	269	90,8	-	0,0023	9,8	0,022	1,92	2,97	-	2,4
75c	459	268	90,0	-	0,0029	9,8	0,026	2,22	3,43	-	2,2
75d	459	267	89,7	-	0,0036	9,8	0,030	2,59	4,00	-	2,0
77a	462,5	267,5	89,2	-	0,0040	9,9	0,034	2,87	4,54	-	2,0
77b	462,5	266	87,1	-	0,0053	9,9	0,037	3,11	4,92	-	1,6
77c	462,5	264	85,6	-	0,0065	9,9	0,039	3,27	5,17	-	1,4
77d	465,5	264	81,1	-	0,010	10,0	0,042	3,57	5,75	-	1,0
77e	465,5	264	74,5	-	0,014	10,0	0,041	3,47	5,59	-	0,69
77f	465,5	264	61,4	-	0,024	10,0	0,038	3,20	5,16	-	0,37
73	452	136,5	65,9	96,9	0,036	9,9	0,070	2,97	4,40	0,71	0,24
22	336	95,5	45,1	90,8	0,14	9,7	0,063	3,13	3,13	1,58	0,061
78	467,5	93	28,4	-	0,17	9,9	0,064	1,73	2,82	-	0,029
72	450,5	96	27,5	90,3	0,18	9,9	0,066	1,82	2,67	1,44	0,027
138	559,5	99,5	15,8	90,2	0,19	10,1	0,036	1,05	2,68	1,45	0,015
147	569,5	100	15,1	91,0	0,20	10,0	0,035	1,03	2,69	1,33	0,015
131	551,5	98	14,2	89,8	0,20	9,9	0,032	0,94	2,35	0,93	0,013
122	540	104,5	17,0	89,2	0,20	9,9	0,041	1,21	2,95	1,78	0,017
164	583,5	99,5	13,2	90,2	0,20	9,8	0,031	0,89	2,40	1,29	0,012
74	454,5	121,5	12,3	86,5	0,32	10,0	0,041	1,40	2,11	1,64	0,012
76	460,5	167	6,1	84,0	0,47	10,1	0,027	1,23	1,92	1,83	0,007
127	546,5	160	93,0	-	0,0029	15,2	0,038	1,96	4,85	-	1,4
128	547,5	160,5	90,3	-	0,0050	15,1	0,047	2,40	5,96	-	1,0
129	548,5	161,5	83,1	-	0,010	15,1	0,049	2,53	6,29	-	0,52
124	542,5	162	66,5	99,3	0,024	15,2	0,047	2,44	6,00	0,20	0,22
126	545,5	161,5	61,7	99,1	0,029	15,1	0,046	2,38	5,88	0,25	0,17
123	541,5	105	35,9	95,2	0,10	15,1	0,057	1,82	4,46	1,13	0,037
125	544	106	16,9	93,2	0,23	15,1	0,047	1,48	3,65	1,33	0,013
132	553,5	108	9,9	87,6	0,33	15,1	0,033	1,07	2,69	1,91	0,007
130	549,5	116,5	5,8	-	0,55	15,1	0,033	0,98	2,44	-	0,003

T = 496 K $\quad p_{tot}$ = 30 bar

Fortsetzung A 8 2

Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
153	574	221	92,1	-	0,0032	11,4	0,033	1,55	4,08	-	2,2
152	573,5	222	69,8	-	0,017	11,4	0,039	1,84	4,84	-	0,47
151	573	223,5	36,3	96,5	0,051	11,4	0,029	1,43	3,76	0,68	0,12
149	571,5	156	12,8	93,0	0,20	11,4	0,030	0,94	2,46	0,92	0,020
160	579,5	184	94,1	-	0,0025	25,3	0,040	1,56	4,16	-	1,7
159	579	183	93,8	-	0,0032	25,3	0,048	1,87	4,98	-	1,5
154	575	184,5	91,4	-	0,0050	24,9	0,054	2,12	5,60	-	1,1
161	580	184	91,4	-	0,0053	25,2	0,056	2,18	5,83	-	1,1
155	575,5	185	79,9	-	0,016	24,8	0,063	2,48	6,56	-	0,40
158	578,5	185	63,0	-	0,033	24,9	0,057	2,24	5,96	-	0,17
157	578	187	48,3	98,6	0,059	24,6	0,054	2,15	5,72	0,40	0,095
148	570,5	184	31,5	97,9	0,12	24,8	0,055	2,11	5,51	0,60	0,047
156	577	184,5	18,6	95,1	0,21	24,9	0,047	1,77	4,70	1,22	0,022
150	572,5	185	12,2	93,3	0,29	24,8	0,039	1,42	3,73	1,34	0,013
162	580,5	188	9,0	94,4	0,36	24,6	0,033	1,34	3,58	1,07	0,010
163	581,5	201	5,3	92,6	0,49	23,7	0,026	1,05	2,81	1,13	0,005
T = 557 K			p_{tot} = 20 bar								
175	593	203	94,4	-	0,0015	5,3	0,024	1,6	4,3	-	3,4
174	592,5	202	94,9	-	0,0032	5,2	0,060	3,9	10,6	-	4,1
173	592	200	94,6	-	0,0063	5,2	0,11	7,0	19,3	-	3,7
172	591,5	198	94,9	99,8	0,0087	5,1	0,16	10,1	27,7	0,2	3,9
170	590	199	91,0	99,7	0,021	4,8	0,21	13,3	36,4	0,5	2,0
167	588	111,5	92,2	99,3	0,039	4,4	0,43	16,0	43,6	1,5	1,4
169	589,5	197	85,0	99,1	0,047	4,6	0,26	16,3	44,6	2,1	1,1
176	594	197	77,5	-	0,076	4,8	0,26	16,5	45,6	-	0,73
168	589	112	77,0	96,4	0,12	4,6	0,40	14,2	38,8	7,2	0,37
166	586,5	113,5	63,1	92,8	0,23	4,6	0,36	12,6	34,2	13,2	0,18
185	600	115	55,1	92,0	0,29	4,8	0,33	11,4	32,0	13,8	0,13
171	591	114	46,2	88,8	0,39	4,8	0,30	10,3	28,3	17,8	0,086
177	594,5	227	96,5	-	0,0014	12,2	0,038	2,8	7,6	-	4,7
179	596	222	94,8	-	0,0068	12,4	0,13	8,9	24,8	-	3,2
180	596,5	218	92,3	99,8	0,021	12,2	0,24	17,0	47,3	0,5	2,0
178	595,5	214	87,1	99,3	0,052	12,0	0,34	23,4	64,9	2,3	1,1
184	599	217	75,6	-	0,11	11,9	0,33	23,3	65,2	-	0,52
181	597,5	217,5	63,5	97,2	0,19	11,9	0,32	22,3	62,2	5,9	0,29
182	598	216,5	48,7	94,9	0,32	12,1	0,29	19,6	54,7	14,7	0,15
183	598,5	215	39,2	92,7	0,44	12,0	0,27	17,9	50,0	19,8	0,096

Fortsetzung A 8.2

Referenzpunkt		T = 485 K			p_{tot} = 20 bar						
Vers. Nr.	t	$\dot{V}$	U_{CO}	$S^{KW}_{CH_4}$	p_{CO}	p_{H_2}	p_{H_2O}	$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{CH_4} \cdot 10^3$	$r_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
10	247	84	22,5	88,8	0,20	9,9	0,057	1,37	1,37	0,86	0,020
11	260,5	84	20,8	-	0,19	9,9	0,050	1,36	1,36	-	0,020
12	264	84,5	29,3	88,5	0,19	9,8	0,064	1,54	1,54	1,00	0,022
13	280	86	26,1	88,1	0,20	9,9	0,057	1,38	1,38	0,93	0,020
15	286,5	86,5	21,1	86,8	0,20	9,7	0,052	1,24	1,24	0,94	0,017
17	309	86,5	22,1	87,9	0,20	9,8	0,056	1,37	1,37	0,94	0,018
19	325	86	25,1	87,4	0,19	9,8	0,059	1,44	1,44	1,04	0,020
23	340,5	87	27,2	88,1	0,19	9,8	0,063	1,56	1,56	1,05	0,024
41	385,5	86	21,9	86,9	0,20	9,8	0,055	1,31	1,39	1,05	0,018
47	405,5	83,5	17,7	-	0,21	10,0	0,046	1,21	1,40	-	0,015
52	418,5	86,5	20,4	88,3	0,21	9,8	0,048	1,16	1,43	0,95	0,013
70	446	88	16,6	86,1	0,21	10,0	0,040	0,98	1,40	1,13	0,013
79	469,5	86,5	20,9	88,4	0,19	9,9	0,035	0,84	1,39	0,91	0,012
80	471	87	15,0	84,6	0,20	9,8	0,032	0,74	1,40	1,27	0,010
89	490	86,5	13,0	88,9	0,20	9,9	0,030	0,74	1,40	0,87	0,010
103	511	88	13,1	90,4	0,20	9,9	0,029	0,74	1,40	0,74	0,010
110	522	87,5	11,1	85,6	0,20	9,9	0,025	0,59	1,41	1,19	0,008
111	523,5	87,5	10,3	-	0,20	9,9	0,022	0,61	1,44	-	0,008
116	530	85,5	10,9	-	0,21	9,9	0,026	0,58	1,39	-	0,008
165	585	88	9,0	-	0,22	10,1	0,022	0,52	1,41	-	0,007

Desaktivierung		T = 485 K			p_{tot} = 20 bar			$r'_{CH_4} \cdot 10^3$	$r'_{C_2H_6} \cdot 10^4$	Φ'_L
1	4,5	85	44,6	91,3	0,19	9,7	0,15	3,77	1,8	0,052
2a	9	86,5	45,5	92,0	0,19	9,5	0,15	3,93	1,7	0,056
2b	15	86	40,7	92,0	0,20	9,6	0,13	3,40	1,5	0,046
2c	33	84	36,0	91,9	0,20	9,4	0,11	2,74	1,2	0,037
3	35,5	82	40,5	89,1	0,20	9,1	0,13	3,11	1,9	0,042
4a	52,5	85	34,0	90,0	0,20	9,7	0,10	2,49	1,4	0,034
4b	62,5	85	36,9	90,8	0,19	9,6	0,11	2,75	1,4	0,039
5	82,5	85	32,8	89,6	0,20	9,8	0,098	2,41	1,4	0,032
6	107,5	82	34,5	90,7	0,19	9,7	0,098	2,34	1,2	0,034
7a	125,5	83	31,0	90,3	0,20	9,7	0,093	2,24	1,2	0,030
7b	128,5	82	34,8	89,3	0,19	9,7	0,11	2,51	1,5	0,035
8	173,5	85	29,9	89,3	0,20	9,8	0,075	1,83	1,1	0,025
9	227,5	85	25,6	88,0	0,20	9,9	0,061	1,47	1,0	0,020

LEBENSLAUF

Johannes Klose

geboren	19.05.1952 in Witten
Eltern	Benno Klose und Wanda Klose, geb. Engel
Heirat	22.05.1979 mit Heidemarie Klose, geb. Hinze
Schulbildung	1958 bis 1962 Volksschule in Dortmund-Marten bzw. -Kley 1962 bis 1970 Staatliches Gymnasium in Dortmund
Abitur	15.06.1970
Grundwehrdienst	01.07.1971 bis 15.10.1972
Studium der Chemie	01.10.1970 bis 30.06.1971 und Fortsetzung im WS 1972/73 an der Ruhr-Universität Bochum
Diplom	21.11.1977, Diplomarbeit am Lehrstuhl für Technische Chemie unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. M. Baerns und Herrn Dr. G. Bub
Beginn der Arbeiten zur Dissertation	März 1978 an der Ruhr-Universität Bochum, Lehrstuhl für Technische Chemie, Prof. Dr. M. Baerns

D. GRÄBNER
DISSERTATIONS U. OFFSETDRUCKEREI

Gotenstraße 3
8602 Altendorf bei Bamberg
Telefon: 09545 / 8791